

Carbene
in Reaktionen hochgespannter Kohlenwasserstoffe -
theoretische und experimentelle Untersuchungen an
ausgewählten Systemen



D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des akademischen Grades
d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie
eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin
von

Dipl. Chem. Oliver Jarosch
geboren am 6. Mai 1967
in München

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr. Dr. h.c. H. Meyer

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Prof. Dr. J. P. Rabe

Gutachter: 1. Prof. Dr. G. Szeimies (HU Berlin)
 2. Prof. Dr. R. Gleiter (Univ. Heidelberg)
 3. Dr. Bendig (HU Berlin)

Tag der mündlichen Prüfung : 10. Dezember 1998

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies in der Zeit vom 1. März 1994 bis 20. April 1998 am Institut für Organische und Bioorganische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

Herrn Prof. Dr. Szeimies danke ich für wertvolle Anregungen und Ratschläge, seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie für den großen Freiraum, den er mir bei der Gestaltung und Durchführung dieser Arbeit gewährte.

Allen, die zu Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein besonderer Dank:

- meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis für viele hilfreiche Diskussionen und eine gute Zusammenarbeit,
- Silke Hinze, die mir durch Ihre experimentelle Unterstützung eine große Hilfe war,
- I am also very grateful to Prof. Dr. R. Walsh for his support, for all the helpful advice and also for numerous valuable and stimulating discussions,
- Dr. Bernhard Herrschaft für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse,
- allen namentlich nicht genannten Mitarbeitern der analytischen Abteilung des Instituts für Chemie für die Anfertigung einer Vielzahl von NMR- und Massenspektren sowie Elementaranalysen,
- Dr. Stefan Guffler und Dr. Thomas Ströter für das geduldige Korrekturlesen dieser Arbeit,
- Dr. Pablo Wessig für stundenlanges fachsimpeln über Computer,
- allen meinen Freunden in Berlin und München, auf deren Unterstützung ich während meines Studiums und meiner Promotion stets zählen konnte, insbesondere Stefan, Tom, Flo und Anny,
- meiner Mutter, die mir dies alles ermöglicht hat
- und Silke, die mit großer Geduld alle Jubel- und Frustphasen mit mir durchgestanden hat.

I Einleitung	1
II Allgemeiner Teil	8
II.1 Kinetik und Mechanismus der thermischen Isomerisierung des	
 [1.1.1]Propellans 18a	8
II.1.1 Einführung	8
II.1.2 Kinetische Untersuchung	11
II.1.2.1 Meßverfahren, Probenvorbereitung und Produktanalyse	11
II.1.2.2 Abhängigkeit von der Reaktionszeit und Temperatur	17
II.1.2.3 Untersuchungen zu Druckabhängigkeit, Radikalkettenreaktionen und Oberflächenkatalyse	21
II.1.2.3.1 Druckabhängigkeit	21
II.1.2.3.2 Radikalkettenreaktionen	22
II.1.2.3.3 Oberflächenkatalyse	23
II.1.2.4 Weitere Untersuchungen an den Produkten 46a und 48a	25
II.1.3 <i>ab initio</i> Berechnungen zum Mechanismus der thermischen Isomerisierung von 18a	30
II.1.3.1 Allgemeines	30
II.1.3.2 Rechenverfahren	31
II.1.3.3 Ergebnisse	32
II.1.3.3.1 Strukturen	33
II.1.3.3.2 Energien	43
II.1.3.4 Diskussion	46
II.1.4 Theoretische Betrachtung zur Umlagerung des [2.1.1]Propellans 64 und des [3.1.1]Propellans 26	47
II.1.4.1 Einführung	47

II.1.4.2 Ergebnisse	48
II.1.4.3 Fazit	53
II.2 Umlagerung von Bicyclo[1.1.1]pentylcarbenen	54
II.2.1 Einführung	54
II.2.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen	58
II.2.2.1 Synthese 3- <i>tert</i> -butyl-bicyclo[1.1.1]pent-1-yl-substituierter Ketone	59
II.2.2.2 Synthese der Hydrazone 104	65
II.2.2.3 Oxidation der Hydrazone 104	66
II.2.2.4 Darstellung der Tosylhydrazone 105	66
II.2.2.5 Gasphasenpyrolysen	67
II.2.2.5.1 Pyrolyse von 106b	68
II.2.2.5.2 Pyrolyse von 106f	70
II.2.2.5.3 Pyrolyse von 106c	72
II.2.2.5.3.1 Röntgenstrukturanalyse von 83c	74
II.2.2.5.4 Pyrolyse von 106e	75
II.2.2.5.5 Pyrolyse von 106j	77
II.2.2.5.6 Pyrolyse von 105k	77
II.2.2.6 Theoretische Betrachtungen	79
II.2.2.6.1 Allgemeines und angewandte Rechenverfahren	79
II.2.2.6.2 Umlagerung des Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl-methylen 115a	80
II.2.2.6.3 Umlagerung substituierter Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylcarbene 115	82
II.2.2.6.3.1 Strukturen	90
II.2.2.6.3.1.1 Strukturen der Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylcarbene 115	90
II.2.2.6.3.1.1.1 Singulettstrukturen 115S	90
II.2.2.6.3.1.1.2 Triplettstrukturen 115T	92
II.2.2.6.3.1.2 Strukturen der Übergangszustände TS116	93
II.2.2.6.3.1.3 Strukturen der Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-ene 117	93
II.2.2.6.3.1.3.1 Singulettstrukturen 117S	93

II.2.2.6.3.1.3.2 Triplettsstrukturen 117T	95
II.2.2.6.3.1.4 Strukturen der Übergangszustände TS118	96
II.2.2.6.3.1.5 Strukturen der Bicyclo[2.1.1]hexylidene 119	97
II.2.2.6.3.1.5.1 Singulettstrukturen 119S	97
II.2.2.6.3.1.5.2 Triplettsstrukturen 119T	97
II.2.2.6.3.1.6 Strukturen der Übergangszustände TS120	98
II.2.2.6.3.1.7 Strukturen der Bicyclo[2.1.1]hex-2(3)-ene 121	99
II.2.2.6.3.2 Energien	99
II.2.2.6.4 Berechnungen zu den Konkurrenzreaktionswegen der Carbene 115b , 115e und 115f	102
II.2.2.6.4.1 1,2-H-Wanderung in 115b	102
II.2.2.6.4.2 Cyclopropanbildung bei 115f	104
II.2.2.6.4.3 Wolff-Umlagerung von 115e	105
II.2.3 Fazit	109
 II.3 Bicyclo[1.1.1]pent-1(2)-en	 111
II.3.1 Einführung	111
II.3.2 Thermodynamische Stabilität und Zerfallswege von 134a	112
II.3.2.1 Thermodynamische Stabilität	112
II.3.2.2 Theoretisch untersuchte mögliche Zerfallswege von 134a	116
II.3.2.2.1 Ergebnisse	118
II.3.3 Syntheserversuch von 134a	121
II.3.3.1 Vorüberlegungen	121
II.3.3.2 Synthese des Edukts 161	125
II.3.3.3 Bestrahlung von 161	126
II.3.3.4 Fazit	129

III Experimenteller Teil	130
III.1 Allgemeines	130
III.1.1 Physikalische Meßgeräte	130
III.1.1.1 Kernresonanzspektrometer	130
III.1.1.2 Infrarotspektrometer	130
III.1.1.3 Massenspektrometer	130
III.1.1.4 Elementaranalysen	130
III.1.1.5 Schmelzpunkte	131
III.1.2 Chromatographische Methoden	131
III.1.2.1 Dünnschichtchromatographie (DC)	131
III.1.2.2 Säulenchromatographie (SC)	131
III.1.2.3 Analytische Gaschromatographie (GC)	131
III.1.2.4 Präparative Gaschromatographie (GC)	132
III.1.3 Bestrahlungsapparaturen	132
III.1.4 Lösungsmittel und Arbeitsweise	132
III.1.5 Herkunft und Synthese der Ausgangsverbindungen	132
III.1.6 Hochvakuumanlage mit statischem Reaktor zur Durchführung kinetischer Messungen	133
III.2 Kinetik der thermischen Isomerisierung des [1.1.1]Propellans 18a	136
III.2.1 Herstellung der Voratsmischungen für die Pyrolyse	136
III.2.2 Durchführung der Pyrolysen, allgemeiner Arbeitsablauf	136
III.2.3 Qualitative Analyse der Pyrolysen	137
III.2.4 Quantitative Analyse	137
III.2.4.1 Messungen bei $T = 204.45^{\circ}\text{C}$ (477.60 K)	138

III.2.4.2 Messungen bei T = 214.45°C (487.60 K)	138
III.2.4.3 Messungen bei T = 224.65°C (497.80 K)	139
III.2.4.4 Messungen bei T = 234.75°C (507.90 K)	139
III.2.4.5 Messungen bei T = 244.75°C (517.90 K)	139
III.2.4.6 Untersuchung der Druckabhängigkeit bei T = 224.65°C (497.80 K)	139
III.2.4.7 Untersuchung auf Radikalkettenreaktionen bei T = 214.45°C (487.60 K) und einer Reaktionszeit t = 60 min	140
III.2.4.8 Untersuchung auf Oberflächenkatalyse	140
III.2.4.8.1 Messungen im gepackten Reaktor (O/V = 11.5 cm ⁻¹) bei T = 215.70°C	140
III.2.4.8.2 Messungen im halbgepackten Reaktor (O/V = 1.54 cm ⁻¹) bei T = 215.70°C	140
III.2.5 Pyrolyse von 46a im „Flow-System“	141
 III.3 Darstellung und Folgechemie 3-<i>tert</i>-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl- substituierter Diazomethane 83	 141
III.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften	141
III.3.1.1 Darstellung von 3- <i>tert</i> -Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-ylmagnesiumchlorid 90	141
III.3.1.2 Aufarbeitung von Reaktionsansätzen	141
III.3.2 Synthesen 3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-substituierter Ketone 89	142
III.3.2.1 1-(3- <i>tert</i> -Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethanon 89b	142
III.3.2.2 1,3-Bis(3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-3-hydroxybutanon 92	143
III.3.2.3 1,3-Bis(3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)but-2-en-1-on 93	143
III.3.2.4 3- <i>tert</i> -Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-ylphenylketon 89c	144
III.3.2.5 Bis(3- <i>tert</i> -Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethandion 89e	145
III.3.2.6 1-(3- <i>tert</i> -Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-2,2-dimethylpropanon 89f	146
III.3.2.7 Bis(3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)keton 89j	147
III.3.2.8 3- <i>tert</i> -Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-N,N-dimethylcarbamid 102	147
III.3.3 Synthesen 3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-substituierter Hydrazone 104	148
III.3.3.1 3- <i>tert</i> -Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-methylhydrazon 104b	148
III.3.3.2 1-(3- <i>tert</i> -Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-2,2-dimethylpropanonhydrazon 104f	149

III.3.3.3 Bis(3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)hydrazon 104j	150
III.3.4 Synthesen 3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-substituierter Tosylhydrazone 105	150
III.3.4.1 (3- <i>tert</i> -Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)methyltosylhydrazon 105b	150
III.3.4.2 (3- <i>tert</i> -Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)phenyltosylhydrazon 105c	151
III.3.4.3 1-(3- <i>tert</i> -Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-2,2-dimethylpropanon- tosylhydrazon 105f	152
III.3.4.4 1,2-Bis(3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethan-2-on-1-tosylhydrazon 105e	153
III.3.4.5 Bis(3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)tosylhydrazon 105j	154
III.3.4.6 1,2-Bis(3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethandionbistosylhydrazon 105k	155
III.3.5 Gasphasenpyrolysen der Tosylhydrazone 105	156
III.3.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Gasphasenpyrolysen	156
III.3.5.2 Pyrolyse von 105b	156
III.3.5.3 Pyrolyse von 105f	157
III.3.5.4 Pyrolyse von 105c	158
III.3.5.5 Pyrolyse von 105j	159
III.3.5.6 Pyrolyse von 105e	160
III.3.5.7 Pyrolyse von 105k	160
 III.4 Syntheseversuch von Bicyclo[1.1.1]pent-1(2)-en 134a	 161
III.4.1 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylelessigsäure 164	161
III.4.2 2-(Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-1-phenylethanon 161	162
 IV Anhang	 163
 IV.1 Röntgenstruktur von 3-<i>tert</i>-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-ylphenyl- diazomethan 83c	 163

IV.2 <i>ab initio</i>-Daten	169
IV.2.1 Tricyclo[1.1.1.0 ^{1,3}]pentan ([1.1.1]Propellan) 18a	169
IV.2.2 Übergangszustand TS60	171
IV.2.3 Methylencyclobutyliden 51	172
IV.2.4 Übergangszustand TS61	174
IV.2.5 Dimethylencyclopropan 46a	175
IV.2.6 Übergangszustand TS62	177
IV.2.7 Bicyclo[2.1.0]pent-1(3)-en 52	179
IV.2.8 Cyclopentadien 63	180
IV.2.9 Tricyclo[2.1.1.0 ^{1,4}]hexan ([2.1.1]Propellan) 65	182
IV.2.10 Übergangszustand TS67	182
IV.2.11 3-Methylencyclopentyliden 65	183
IV.2.12 Übergangszustand TS68	183
IV.2.13 Übergangszustand TS69	184
IV.2.14 4-Methylen-1-cyclopenten 70	184
IV.2.15 3-Methylen-1-cyclopenten 71	184
IV.2.16 Tricyclo[3.1.1.0 ^{1,5}]heptan ([3.1.1]Propellan) 26	185
IV.2.17 Übergangszustand TS72	185
IV.2.18 3-Methylencyclohexyliden 66	186
IV.2.19 Übergangszustand TS73	186
IV.2.20 Übergangszustand TS74	187
IV.2.21 4-Methylen-1-cyclohexen 75	187
IV.2.22 3-Methylen-1-cyclohexen 76	188
IV.2.23 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylmethylen Triplett 115Ta	188
IV.2.24 Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Sa	189
IV.2.25 Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Ta	189
IV.2.26 Übergangszustand TS118a	190
IV.2.27 Bicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Sa	191
IV.2.28 Bicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Ta	191
IV.2.29 Übergangszustand TS120a	192

IV.2.30 Bicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en 121a	193
IV.2.31 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylmethylcarben Singulett 115Sb	193
IV.2.32 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylmethylcarben Triplett 115Tb	194
IV.2.33 Übergangszustand TS116b	194
IV.2.34 2-Methylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Sb	195
IV.2.35 2-Methylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Tb	195
IV.2.36 Übergangszustand TS118b	196
IV.2.37 1-Methylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Sb	196
IV.2.38 1-Methylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Tb	197
IV.2.39 Übergangszustand TS120b	197
IV.2.40 1-Methylbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en 121b	198
IV.2.41 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylphenylcarben Singulett 115Sc	198
IV.2.42 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylphenylcarben Triplett 115Tc	199
IV.2.43 Übergangszustand TS116c	200
IV.2.44 2-Phenylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Sc	200
IV.2.45 2-Phenylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Tc	201
IV.2.46 Übergangszustand TS118c	201
IV.2.47 1-Phenylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Sc	202
IV.2.48 1-Phenylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Tc	203
IV.2.49 Übergangszustand TS120c	203
IV.2.50 1-Phenylbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en 121c	204
IV.2.51 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylsilylcarben Singulett 115Sd	205
IV.2.52 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylsilylcarben Triplett 115Td	205
IV.2.53 Übergangszustand TS116d	206
IV.2.54 2-Silylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Sd	206
IV.2.55 2-Silylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Td	207
IV.2.56 Übergangszustand TS118d	207
IV.2.57 1-Silylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Sd	208
IV.2.58 1-Silylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Td	208
IV.2.59 Übergangszustand TS120d	209
IV.2.60 1-Silylbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en 121d	209

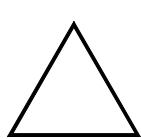
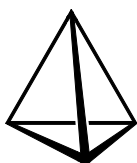
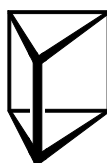
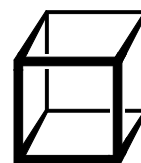
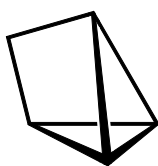
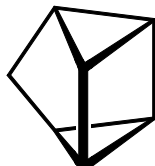
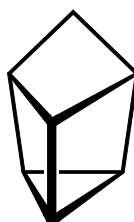
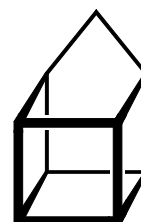
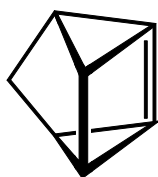
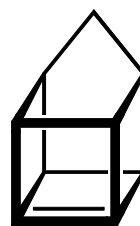
IV.2.61 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylchlorcarben Singulett 115Sg	210
IV.2.62 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylchlorcarben Triplett 115Tg	210
IV.2.63 Übergangszustand TS116g	210
IV.2.64 2-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Sg	211
IV.2.65 2-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Tg	211
IV.2.66 Übergangszustand TS118g	212
IV.2.67 1-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Sg	212
IV.2.68 1-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Tg	213
IV.2.69 Übergangszustand TS120g	213
IV.2.70 1-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en 121g	213
IV.2.71 3-Chlorbicyclo[1.1.1]pent-1-ylcarben Singulett 115Sh	214
IV.2.72 3-Chlorbicyclo[1.1.1]pent-1-ylcarben Triplett 115Th	214
IV.2.73 Übergangszustand TS116h	215
IV.2.74 4-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Sh	215
IV.2.75 4-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Th	216
IV.2.76 Übergangszustand TS118h	216
IV.2.77 4-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Sh	216
IV.2.78 4-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Th	217
IV.2.79 Übergangszustand TS120h	217
IV.2.80 3-Chlorbicyclo[1.1.1]pent-1-ylchlorcarben Singulett 115Si	218
IV.2.81 3-Chlorbicyclo[1.1.1]pent-1-ylchlorcarben Triplett 115Ti	218
IV.2.82 Übergangszustand TS116i	219
IV.2.83 2,4-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Si	219
IV.2.84 2,4-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Ti	219
IV.2.85 Übergangszustand TS118i	220
IV.2.86 1,4-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Si	220
IV.2.87 1,4-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Ti	221
IV.2.88 Übergangszustand TS120i	221
IV.2.89 1,4-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en 121i	222
IV.2.90 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylethen 124	222
IV.2.91 Übergangszustand TS125	222

IV.2.92 Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl- <i>tert</i> -butylmethylen	115f	223
IV.2.93 Übergangszustand	TS116f	224
IV.2.94 Übergangszustand	TS126	224
IV.2.95 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylformylmethylen	115e	225
IV.2.96 Übergangszustand	TS116e	225
IV.2.97 Übergangszustand	TS132	226
IV.2.98 E-1,2-Bis(3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-2-diazoethanon	128E	226
IV.2.99 Z-1,2-Bis(3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-2-diazoethanon	128Z	227
IV.2.100 Übergangszustand	TS129	228
IV.2.101 E-1,2-Bis(3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethan-2-on-1-tosylhydrazon- Lithiumsalz	130	228
IV.2.102 Z-1,2-Bis(3- <i>tert</i> -butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethan-2-on-1-tosylhydrazon- Lithiumsalz	131	229
IV.2.103 Bicycl[1.1.1]pent-1(2)-en Singulett	134Sa	230
IV.2.104 Bicycl[1.1.1]pent-1(2)-en Triplett	134Ta	231
IV.2.105 Tricyclo[2.1.0.0 ^{1,3}]pentan	140	231
IV.2.106 Tricyclo[2.1.0.0 ^{2,5}]pentan	141	232
IV.2.107 Übergangszustand	TS145	232
IV.2.108 3-Methylen-1-cyclobuten	146	232
IV.2.109 Übergangszustand	TS147	233
IV.2.110 Bicyclo[1.1.0]but-1-ylmethylen	148	233
IV.2.111 Übergangszustand	TS149	233
IV.2.112 Pent-4-en-1-in	150	234
V Zusammenfassung		235
VI Literaturverzeichnis		241

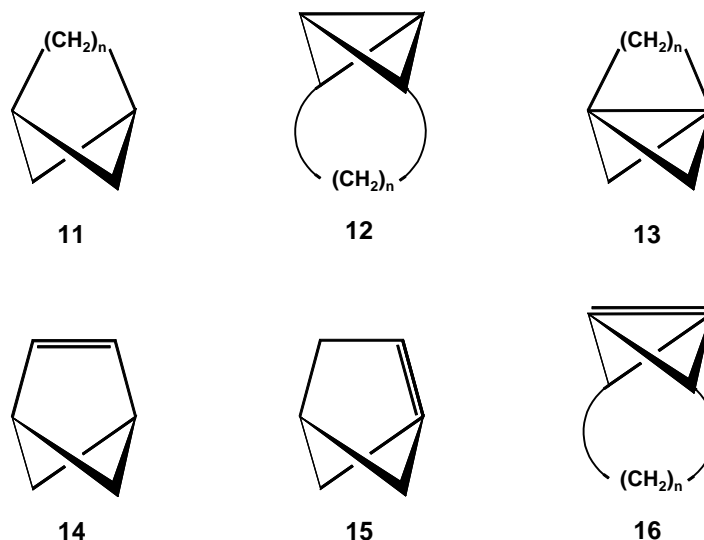
I Einleitung

Fällt in chemischen Abhandlungen oder Gesprächen das Wort „hochgespannt“, so handelt es sich meist um die Chemie kleiner Ringsysteme, bestehend aus Drei- und Vierringen, die oftmals noch zusätzlich durch Doppelbindungen verzerrt sind. Dabei wird der Begriff Spannung oder *strain* nicht nur auf die Ringspannung cyclischer Systeme, sondern auch auf den energetischen Unterschied zwischen „normalen“ und verdrillten oder pyramidalisierten Doppelbindungen in Form der sogenannten *olefinic strain* angewandt^[9].

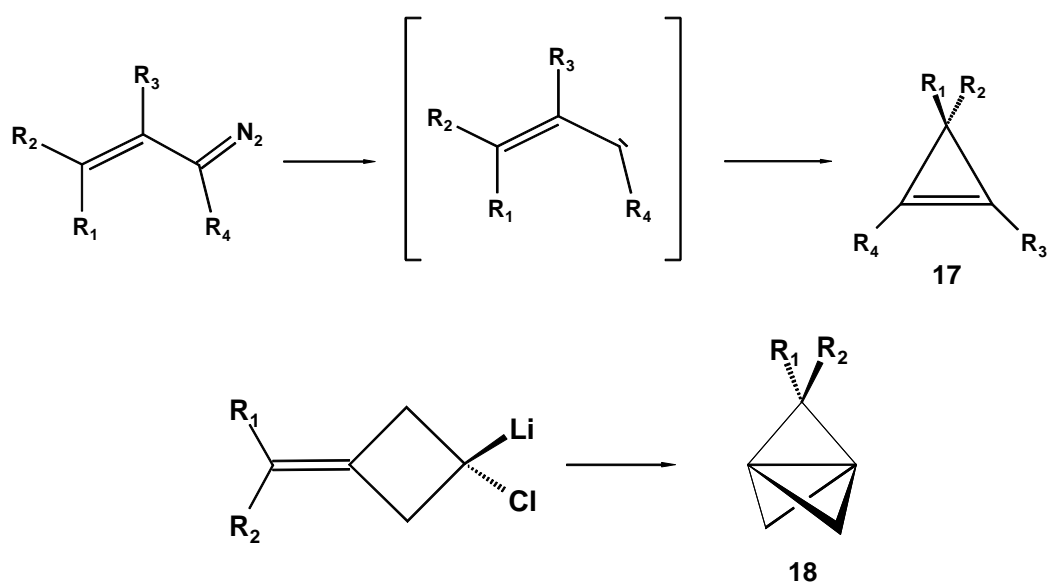
Beispiele solcher hochgespannter Moleküle sind die Kohlenwasserstoffe, die sich aus den einfachsten geometrischen Grundkörpern ableiten: Das Cyclopropan **1**^[1], das Tetrahedran **2**^[2], das Prisma **3**^[3] oder das Cuban **4**^[4], sowie deren Homologen **5** - **8**^[5,6,7,8] und ungesättigten Abkömmlinge **9** - **10**^[9,10].

**1****2****3****4****5****6****7****8****9****10**

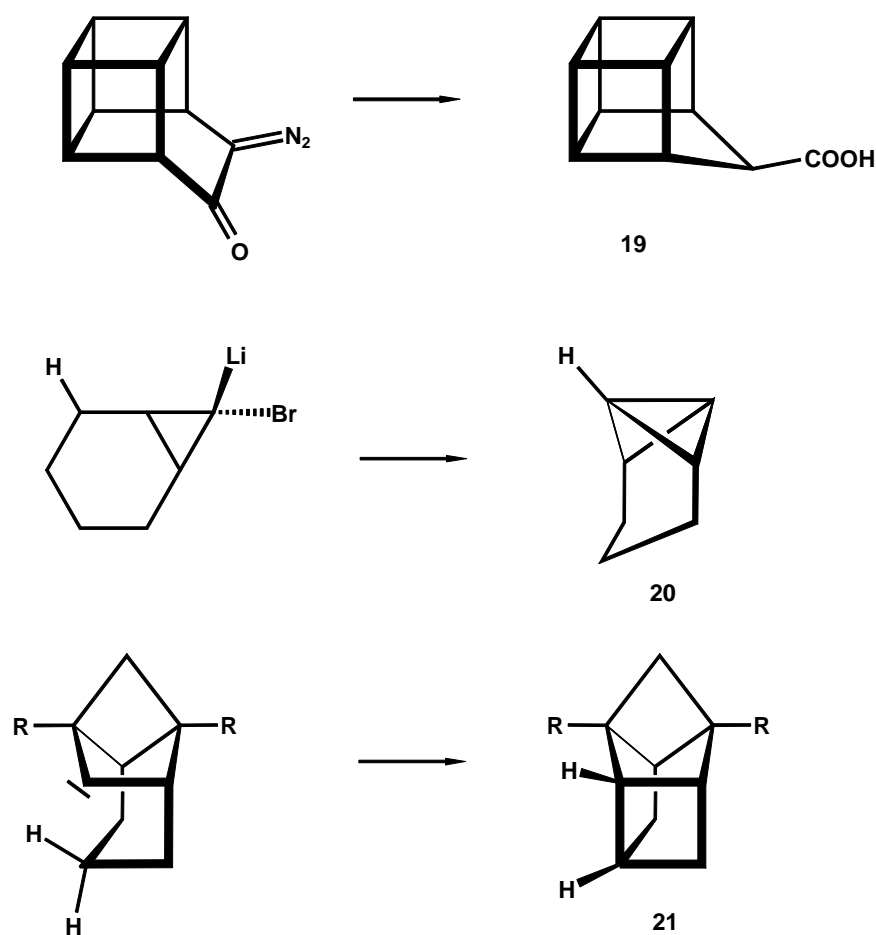
Eine andere Gruppe hochgespannter Verbindungen sind bicyclische und tricyclische Systeme wie etwa Bicyclo[n.1.1]alkane **11**^[11], die Bicyclo[1.1.0]butane **12**^[12], die [n.1.1]Propellane **13**^[13] und deren ungesättigte Isomere **14** - **16**^[14].



In der Chemie hochgespannter Verbindungen spielen bei Synthesen solcher Systeme Carbene oder Carbenoide eine wichtige Rolle, da sie sich leicht erzeugen lassen und als Hochenergieteilchen die notwendige Aktivierung zum Spannungsaufbau mit sich bringen. So wird die Addition eines Carbens oder Carbenoids an eine Doppelbindung nicht nur zur klassischen Darstellung von Cyclopropanen genutzt, sondern auch zur Synthese von Cyclopropenen **17**^[15] oder [1.1.1]Propellanen **18**^[16].

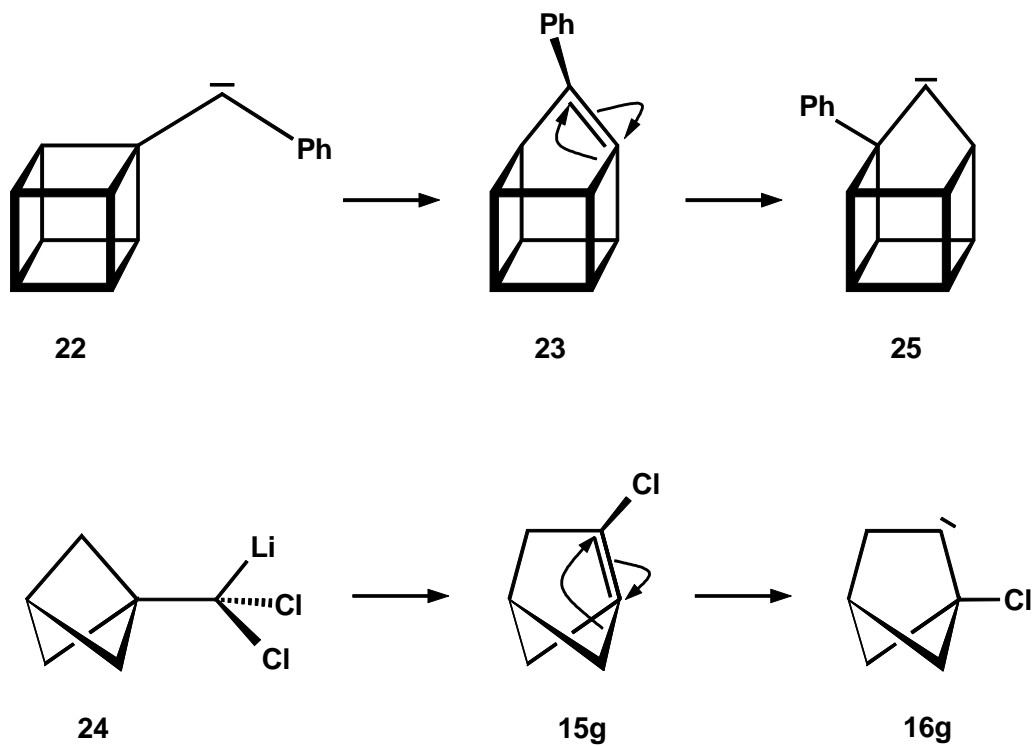


Eine weitere wichtige Eigenschaft von Carbenen ist ihre Fähigkeit zur Insertion in Kohlenstoff-Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Wasserstoff-Einfachbindungen. Cyclische Carbene gehen außerdem Ringverengungsreaktionen wie die Wolff-Umlagerung ein, wodurch leichter zugängliche größere Ringe zu kleinen Ringen umgewandelt werden können. So ist eine Wolff-Umlagerung die letzte Stufe einer der ersten Synthesen des Homocuban-Gerüsts **19**^[8a]. Die Fähigkeit zur C-H-Insertion wird zum Beispiel zum Aufbau des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan- **20**^[17] oder des Tetracyclo[4.3.0.0^{2,8}.0^{4,7}]nonan-Gerüsts **21** genutzt^[18].

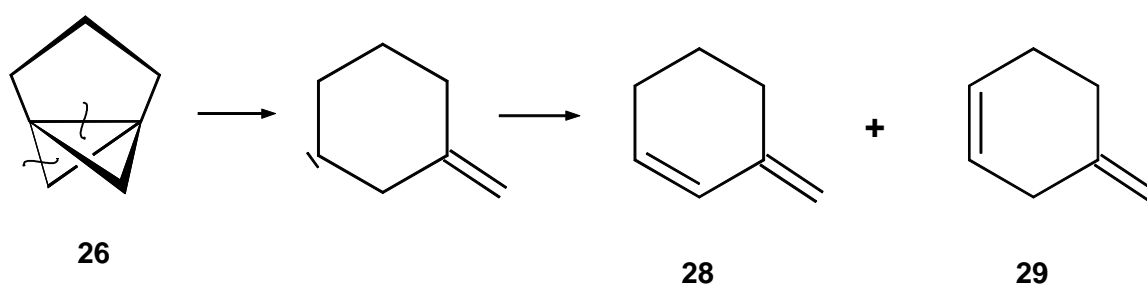


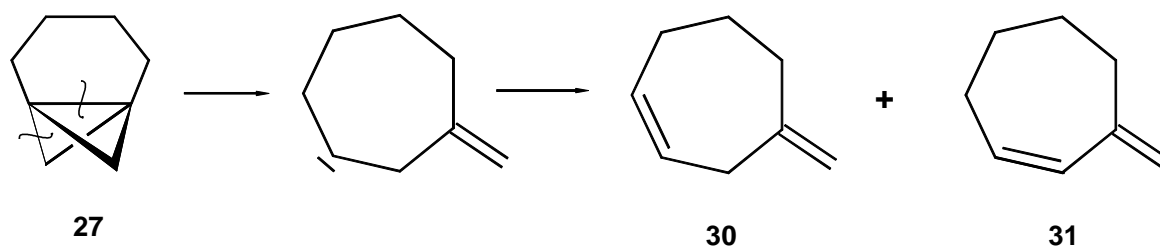
Schließlich können exocyclische Carbene durch C-C-Insertion in den Ring unter Ringerweiterung cyclische Olefine bilden. Diese Reaktion wurde zum Aufbau von hochgespannten Brückenkopfolefinen genutzt. *Eaton* setzte so Cubylphenylcarben **22** zum 9-

Phenyl-1,9-dehydrohomocuban **23**^[19] oder *Bunz* und *Herpich* Bicyclo[1.1.1]pentyl-chlorcarbenoide **24** zu 2-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-enen **15g** um^[20].



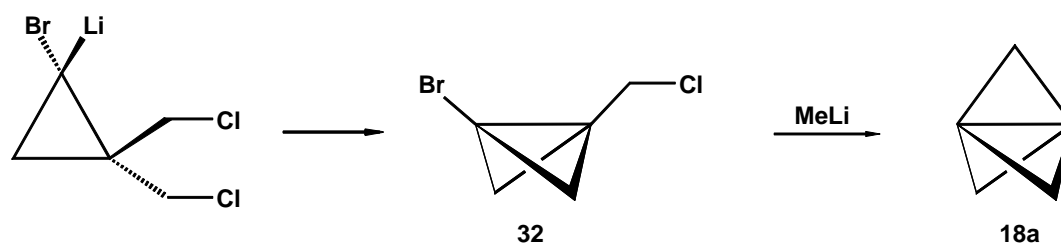
Bei Umlagerungen hochgespannter Moleküle werden häufig Carbenintermediate beobachtet oder postuliert. Die beiden letztgenannten Brückenkopfolefine gehen beispielsweise beide eine weitere Gerüstumlagerung zum 1-Phenylhomocub-9-yliden **25** bzw. 1-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden **16g** ein. Ebenfalls genannt sei die Rückreaktion der Addition eines Carbens an eine Doppelbindung, eine Retro-Carben-Addition, die bei den Thermolysen des [3.1.1]Propellans **26**^[21] und des [4.1.1]Propellans **27** beobachtet wird^[22].





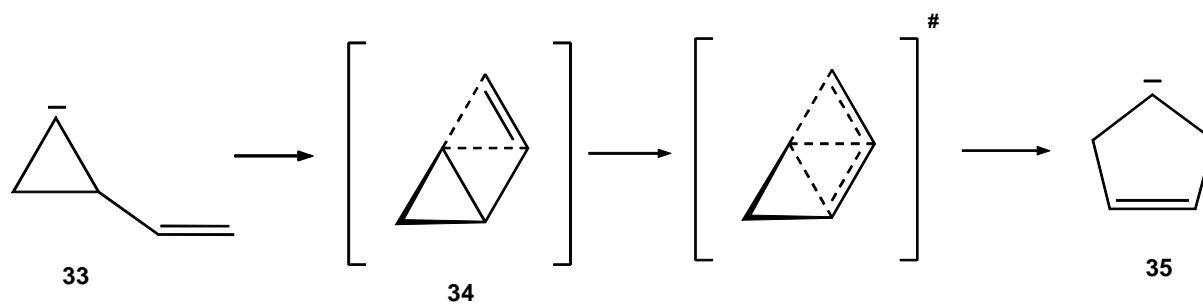
Die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Carbenen wurden experimentell und theoretisch eingehend untersucht. Carbene besitzen je nach Art der Substituenten einen Singulett- oder einen Triplett-Grundzustand^[23]. Bei intramolekularen thermischen Reaktionen mit Edukten, die einen Singulett-Grundzustand besitzen, werden primär nach den *Wigner-Wittmer*-Regeln der Spin-Erhaltung auch Singulett-Carbene gebildet^[24]. Durch sehr rasche inter- oder intramolekulare Reaktionen können sie aus diesem Zustand heraus reagieren, noch bevor das *Intersystem Crossing* zum eventuell stabileren Triplett-Grundzustand möglich ist. Die Reaktion von Cubylphenylcarben **22** ist ein Beispiel dafür, da phenylsubstituierte Carbene meist einen Triplett-Grundzustand besitzen^{[19],[23]}.

In ihrer Reaktivität zeigen Carbene ambiphiles Verhalten^[23]. So reagieren donorsubstituierte Carbene wie Dialkoxycarbene eher nucleophil. Akzeptorsubstituierte Carbene wie Dihalogencarbene dagegen reagieren ebenso wie Dialkylcarbene eher elektrophil^[23]. Bei Carbenoiden ist dieses ambiphile Verhalten noch wesentlich ausgeprägter. Sie können abhängig von der Art ihrer Substituenten und den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, etc.) sogar reine „ionische“ Reaktionen eingehen. So lässt sich bei der Darstellung von [1.1.1]Propellan **18a** das 1-Brom-3-chlormethylbicyclo[1.1.0]butan **32** isolieren, das demnach formal durch eine nucleophile Substitution hervorgeht^[25].



Carbenzentren in Kleinringverbindungen besitzen durch ihre ambiphilen Eigenschaften mit räumlich benachbarten Bindungen hochinteressante Wechselwirkungen, wodurch sich, ähnlich wie in der Carbokation-Chemie, sogenannte „nichtklassische“ Strukturen ergeben.

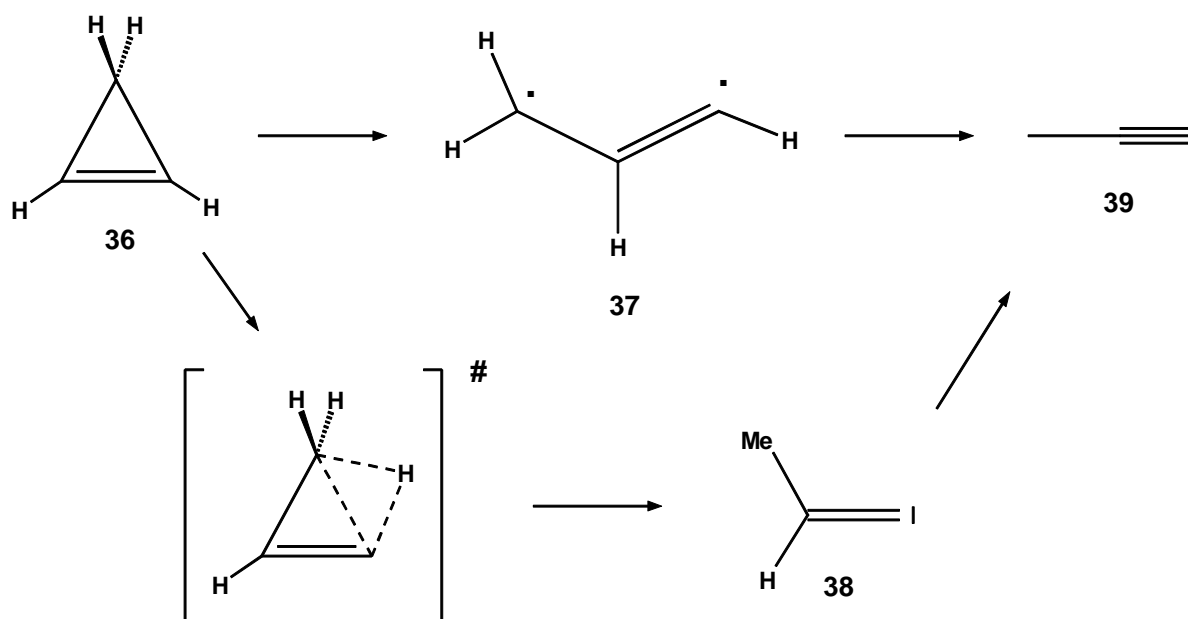
Bei der Skattebøl-Umlagerung von Vinylcyclopropyliden **33** zum Cyclopentenyliden **35**, einer Carben-Carben-Umlagerung, berechnete man eine intramolekulare Komplexierung der Doppelbindung an das Carbenzentrum^[26]. Der Komplex **34**, der eine dem Tricyclo[2.1.0.0^{1,3}]pentan ähnliche Struktur besitzt, leitet die Umlagerung ein und setzt die Aktivierungsbarriere gegenüber der über radikalische Zwischenstufen verlaufenden Vinylcyclopropan-Umlagerung drastisch herab^[27].



Die Untersuchung von solchen intermediär gebildeten Komplexen oder von Carbenen als hochreaktive, nicht isolierbare Zwischenstufen, also allgemein die Untersuchung der Reaktionsmechanismen, ist auf experimentellem Wege ohne die Unterstützung durch theoretische Berechnungen oftmals nicht möglich.

So wurde die Isomerisierung des Cyclopropens **36** zum Propin **39** als eine radikalische Ringöffnung zum Diradikal **37** betrachtet, daß anschließend durch H-Wanderung zu **39** weiterreagiert.

Yoshimine et al. konnten jedoch durch *ab initio*-Berechnungen zeigen, daß die Reaktion bevorzugt über ein Vinyliden-Intermediat **38** läuft, was später durch ausgewählte Experimente durch *Walsh et al.* bestätigt wurde^{[28],[29]}.

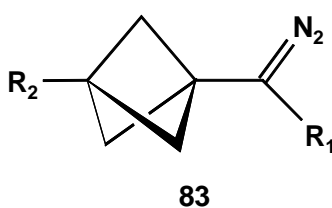


Experimentelle wie theoretische Untersuchungen zu Reaktionsmechanismen ausgewählter Systeme aus der Chemie der hochgespannten Kleinringverbindungen sind auch Gegenstand der folgenden Arbeit:

Im ersten Kapitel steht die thermische Isomerisierung des [1.1.1]Propellans **18a** im Mittelpunkt. Durch Messung der Kinetik und darauf aufbauende *ab initio*-Berechnungen sollte der Mechanismus der Reaktion geklärt werden.

Die bereits erwähnte Carben-Olefin-Carben-Umlagerung von Bicyclo[1.1.1]pentylcarbenen ist Gegenstand des darauffolgenden Kapitels. So wurde diese Umlagerung durch Pyrolyse von Diazomethanen **83** in der Gasphase untersucht. Durch Berechnungen sollte auch hier Einblick in mechanistische Aspekte wie beispielsweise dem Einfluß verschiedener Substituenten R_1 und R_2 gewonnen werden.

Das dritte Kapitel behandelt das Bicyclo[1.1.1]pent-1(2)-en **134a**, ein extrem hochgespanntes *Anti-Bredt*-Olefin. Die thermodynamische Stabilität, sowie Zerfallsmechanismen von **134a** wurden untersucht und ein Syntheseversuch unternommen.



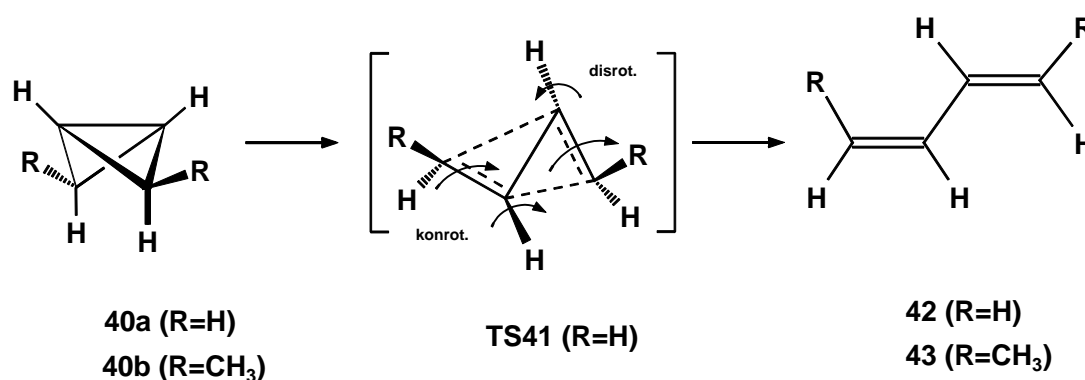
II Allgemeiner Teil

II.1 Kinetik und Mechanismus der thermischen Isomerisierung des

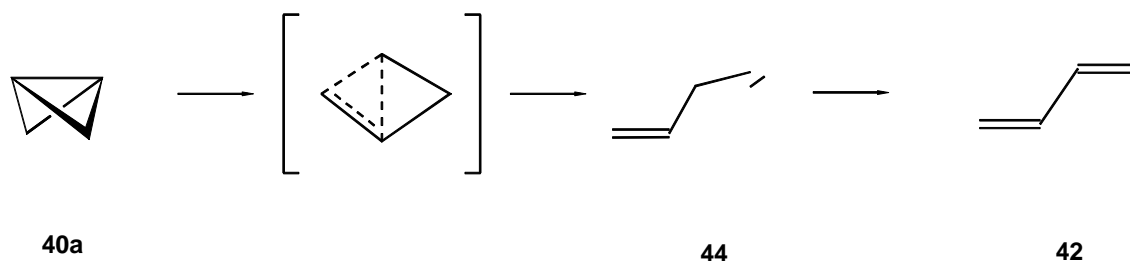
[1.1.1]Propellans 18a

II.1.1 Einführung

1969 wurden die kinetischen Daten der thermischen Isomerisierung des Bicyclo[1.1.0]butans **40a** zum Butadien **42** experimentell ermittelt. *Frey* und *Stevens* fanden für diese Ringöffnungsreaktion eine Aktivierungsenergie von $E_A = 41.4 \text{ kcal/mol}$ ^[30]. *Shevlin* und *McKee* untersuchten 1988 den Mechanismus der Reaktion mit *ab initio*-Methoden^[31]. Sie berechneten einen Übergangszustand **TS41** mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 43.6 \text{ kcal/mol}$, der auf eine konzertierte, aber asynchron verlaufende Reaktion deutete. Sie konnten ebenfalls die von *Closs* und *Pfeffer* experimentell gefundene hohe Stereoselektivität bestätigen^[32]. Deren Studien am exo,exo-1,3-Dimethylbicyclo[1.1.0]butan **40b** lieferten gemäß einer symmetrieerlaubten, konrotatorisch-disrotatorischen $[\sigma 2_s + \sigma 2_a]$ -Reaktion das (Z,E)-2,4-Hexadien **43**.



Ein weiterer möglicher Mechanismus, der über eine Retro-Carben-Addition via **44** und anschließendem 1,2-H-*shift* verläuft, stellte sich als energetisch ungünstiger heraus und wurde somit ausgeschlossen.



Interessant an dem vorgeschlagenen Mechanismus ist die Planarisierung des Brückenkopf-kohlenstoffs C1 im Übergangszustand **TS41**, wie in Abbildung 1 angedeutet ist. *Shevlin* und *McKee* vermuteten, daß eine Blockade dieser Planarisierung durch eine Verbrückung die Reaktion über eine Retro-Carben-Addition ermöglichen könnte. Eine solche Verbrückung liegt im [1.1.1]Propellan **18a** vor.

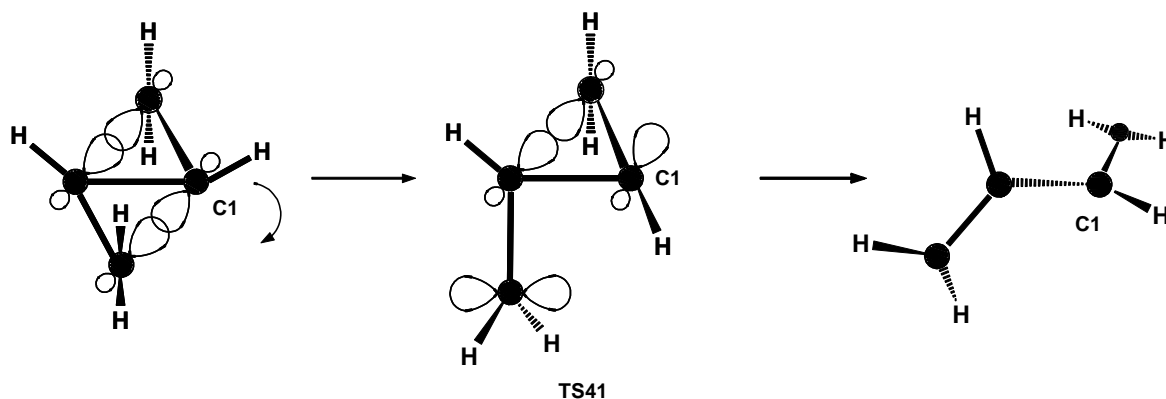
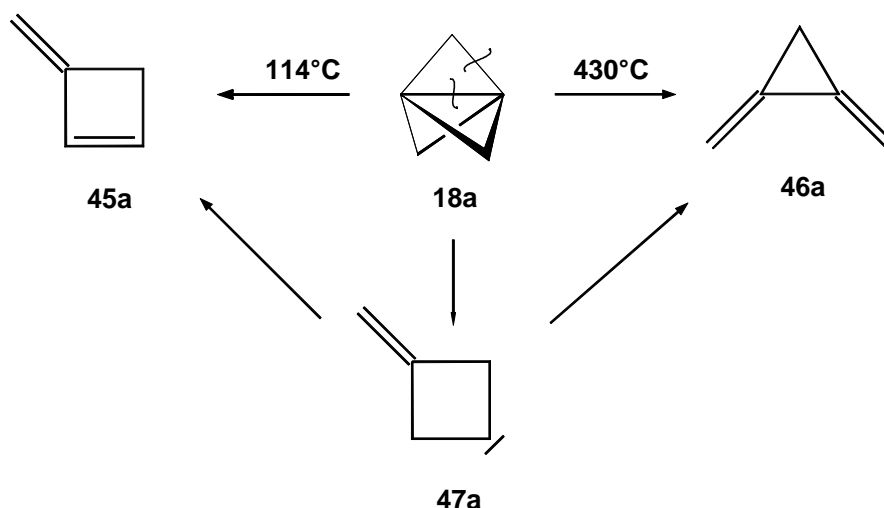
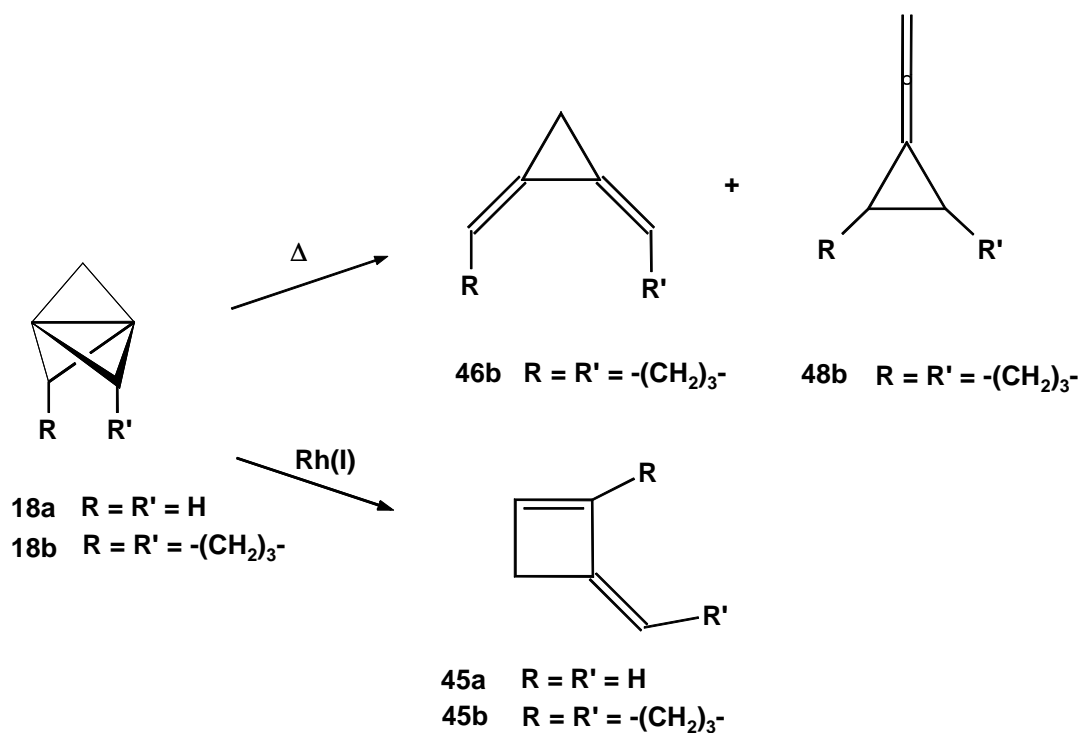


Abb. 1: Planarisierung des C1 am Übergangszustand **TS41**

Experimente zur thermischen Isomerisierung des [1.1.1]Propellans **18a** wurden in den Jahren 1982 und 1986 von zwei Arbeitsgruppen beschrieben. So konnte *Wiberg* et al. bei der Thermolyse von **18a** bei 114°C nur Methylencyclobuten **45a** isolieren^[33], während *Belzner* und *Szeimies* bei einer Gasphasenthermolyse von **18a** aus etherischer Lösung in einem „Flow-System“ bei 430°C ausschließlich Dimethylencyclopropan **46a** erhielten^[34]. Obwohl beide Experimente ausschließlich eines der beiden Produkte ergaben, sind beide aus einer gemeinsamen Vorstufe, dem Carben **47a** denkbar.



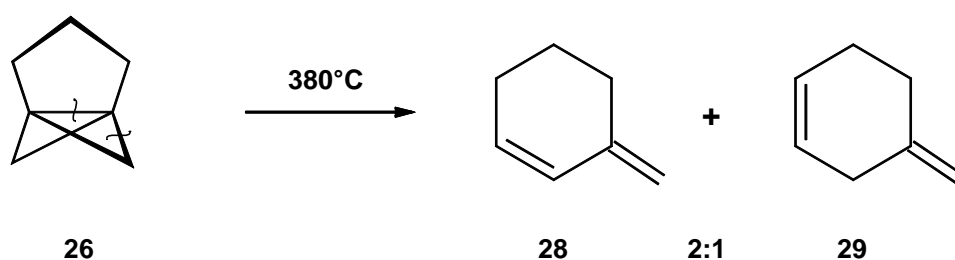
Weitere Experimente von *Belzner* ergaben, daß die thermische Reaktion der Verbindung **18b** ausschließlich die zu **46a** analoge Verbindung **46b** und deren Isomer **48b** lieferte, während bei Übergangsmetall-katalysierten Zersetzungen von **18a** bzw. **18b** ausschließlich **45a** bzw. **45b** gebildet wurden^[34].



Es entstand somit der Verdacht, **45a** könnte in *Wibergs* Experiment eventuell auch über eine Lewis-Säure-Katalyse entstanden sein.

Ab initio-Berechnungen des Carbens **47a** zeigten zudem, daß es sich bei diesem Molekül nicht um ein Minimum auf der C₅H₆-Hyperfläche handelt und somit eine Isomerisierungsreaktion mit **47a** als Intermediat nicht wahrscheinlich ist^[16].

Die Thermolyse des [3.1.1]Propellans **26** durch *Fuchs* wiederum lieferte die Produkte **28** und **29**, deren Entstehung gut mit dem Mechanismus einer Retro-Carben-Addition des Edukts mit anschließender H-Wanderung vereinbar ist^[21].



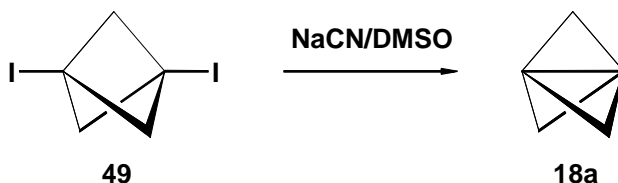
Die bisher bekannten experimentellen und theoretischen Ergebnisse gaben Anlaß, die Kinetik der thermischen Isomerisierung zu untersuchen und eine genaue Produktanalyse durchzuführen. Die Kenntnis der kinetischen Parameter der Reaktion würde die Aufklärung des Mechanismus mit quantenmechanischen Verfahren erleichtern.

II.1.2 Kinetische Untersuchung

II.1.2.1 Meßverfahren, Probenvorbereitung und Produktanalyse

Kinetische Untersuchungen von thermischen Reaktionen sensibler, leichtflüchtiger Moleküle wurden zahlreich durch Gasphasenpyrolysen in statischen Systemen mit internem Standard durchgeführt. Beispielsweise wurden die Isomerisierungen von Bicyclo[1.1.0]butan **40a**^[30], 1-Ethylcyclopropen^[35] oder 1,3,3-Trimethylcyclopropen^[36] nach dieser Methode untersucht. Sie besitzt den Vorteil, polymerisationsempfindliche Substanzen in hoher Verdünnung und in kleinsten Mengen einzusetzen, was deren Handhabung erleichtert und die Durchführung der Messungen erst möglich macht. Der interne Standard, eine ebenfalls leichtflüchtige inerte Substanz, dient dabei zur Kontrolle über Nebenreaktionen oder katalytische Effekte, die das Ergebnis verfälschen könnten.

Die kinetischen Daten der Isomerisierung von **18a** wurden ebenfalls durch Gasphasenpyrolyse an einer speziell dafür konstruierten Hochvakuumanlage mit statischem Reaktor ermittelt (zum Aufbau s. Kap. III.1.6 S. 133ff). Das aus 1,3-Diiodbicyclo[1.1.1]pentan **49** nach der Methode von *Alber* durch Umsetzen mit NaCN in DMSO gewonnene, NMR-spektroskopisch reine **18a** wurde in die Gasphase überführt, mit N₂ stark verdünnt und war somit mehrere Tage unzersetzt haltbar^[37].



Um eventuell auftretende Massenverluste durch Adsorption oder Polymerisation während der Pyrolyse festzustellen, wurde n-Pentan als interner Standart zugesetzt, so daß die Gasgemische etwa 2% des Edukts **18a** und 2% n-Pentan enthielten.

Das hochverdünnte Gasgemisch wurde bei jeweils exakt eingestellten Temperaturen in einem Bereich von 204°C bis 244°C (5 Schritte je 10°C) für einen definierten Zeitraum über die Vakuumanlage in den Reaktor gebracht, anschließend durch Druckausgleich in ein vorevakuiertes Auffanggefäß abgepumpt und die Produkte quantitativ analysiert.

Die qualitative Produktanalyse wurde mittels ¹H-NMR durchgeführt. Dabei wurde das Edukt **18a**, verdünnt mit N₂, ohne Zusatz des internen Standarts pyrolysiert und das Produktgemisch direkt in das Meßröhrchen kondensiert. Aufgrund der bekannten Polymerisationsempfindlichkeit der Produkte wurde die Probe bis kurz vor der Messung bei -196°C gehalten und erst dann das Lösungsmittel (C₆D₆) zugegeben. Zur Identifikation der Produkte wurden Literaturdaten herangezogen^[38].

Aus der ¹H-NMR-spektroskopischen Produktanalyse konnte **46a** als Hauptprodukt der Reaktion und Vinylidencyclopropan **48a** als Nebenprodukt bestimmt werden. Das Verhältnis **46a:48a** wurde mittels GC-Analyse zu 95:5 bestimmt.



Das ^1H -NMR-Spektrum von **46a** in C_6D_6 weicht etwas von den Literaturdaten ab (Lösungsmittel: CCl_4 , 60 MHz) und wird deshalb kurz vorgestellt^[38a]. Es zeigt drei Multipletts bei $\delta = 5.49$, 5.21 und 1.44. Die Multipletts in diesem $\text{A}_2\text{XX}'\text{YY}'$ -System ergeben sich aus den Kopplungen der Protonen des A_2 -Teils und den annähernd gleich großen Kopplungen XY und XY' . Es sollten somit drei Signalgruppen mit je 9 Linien beobachtbar sein. Das in C_6D_6 auftretende Heptett ($\delta = 5.21$) lässt sich nur durch die genau doppelt so große Kopplungskonstante J_{AY} (1.6 Hz) wie J_{XY} (0.8 Hz) erklären, wodurch drei Tripletts zu einem Heptett zusammenfallen.

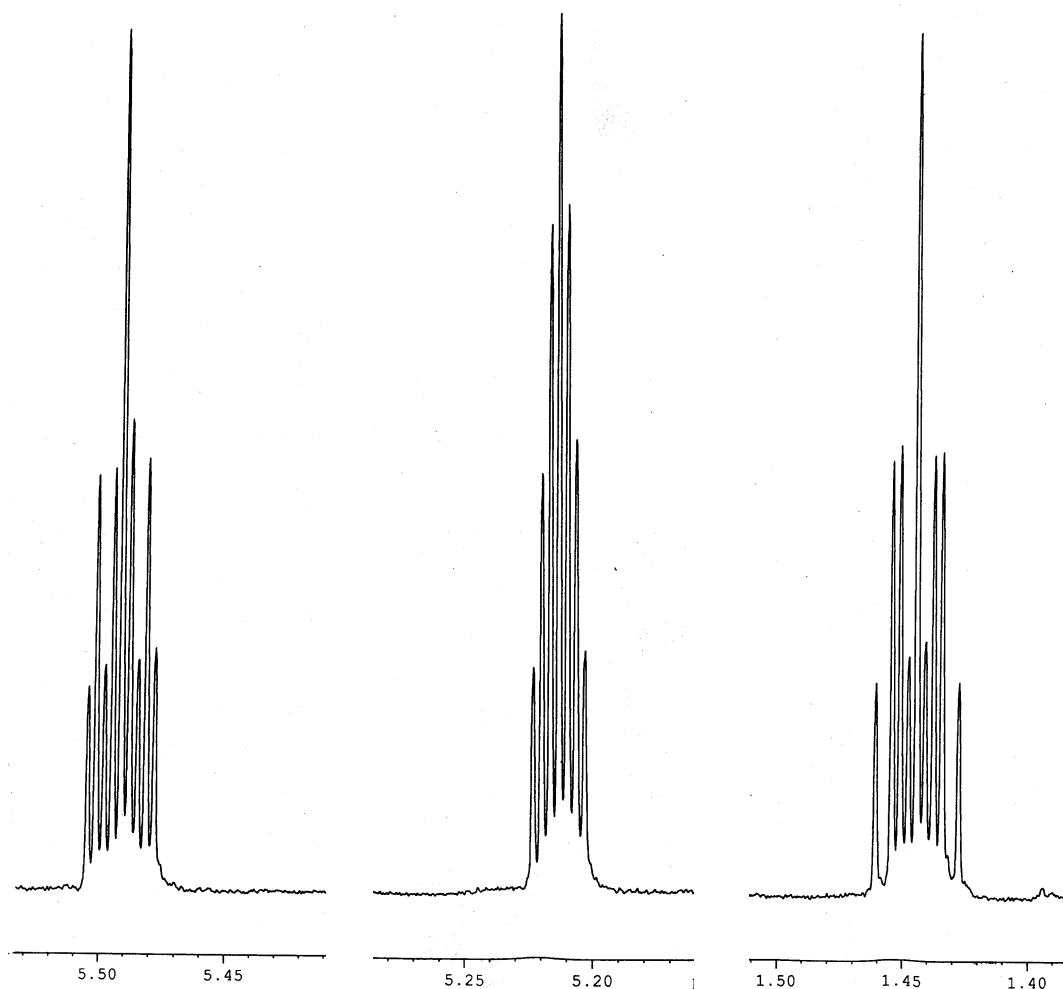
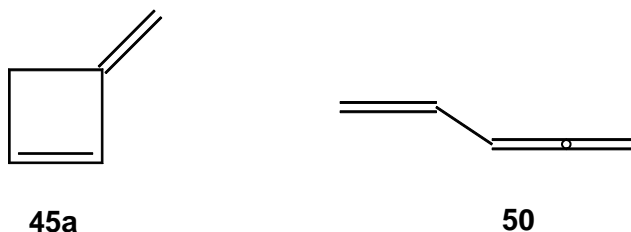


Abb. 2: XX' -, YY' - und A_2 -Teil des Spektrums von **46a**

Belzner fand bei der Thermolyse von **18b** ebenfalls die zu **46a** und **48a** analogen Produkte **46b** und **48b**. Er konnte aber **48a** bei der Thermolyse von **18a** im „Flow-System“ nicht identifizieren^[34].

Neben den Produkten **46a** und **48a** wurden außerdem noch die Produkte **45a** und **50** identifiziert. Der Anteil von **45a** und **50** in den Reaktionsgemischen schwankte allerdings während den Pyrolysen zwischen 2% (lange Reaktionszeiten) bis zu 12% (kurze Reaktionszeiten).



Das 1,2,4-Pentatrien **50** ist ein thermisches Isomerisationsprodukt von **45a**, deren Gleichgewicht eingehend untersucht wurde. So beschäftigten sich *Pasto et al.* in einer experimentellen und theoretischen Arbeit mit der Kinetik und dem Reaktionsmechanismus der Gleichgewichtsreaktion zwischen **45a** und **50**^[38c]. Sie fanden dabei eine Energiedifferenz von $\Delta H = 0.9$ kcal/mol zwischen **45a** und **50**, wobei das Gleichgewicht der Reaktion auf Seiten von **50** lag.

Da die in der Literatur angegebenen NMR-Daten von **45a**, im Gegensatz zu **50**, nicht sehr detailliert sind, sei an dieser Stelle ebenfalls auf das ¹H-NMR-Spektrum von **45a** eingegangen^[38c].

Das Spektrum zeigt 5 Multipletts bei $\delta = 2.8, 4.47, 4.68, 6.10$ und 6.28 , deren Kopplungskonstanten durch Simulation bestimmt wurden. Da die Originalspektren aus technischen Gründen nicht digital vorlagen, konnten die simulierten Spektren nur durch optischen Vergleich angepaßt werden. Abbildungen 3 und 4 zeigen die Resultate der Simulation und die dazugehörenden Ausschnitte aus den Originalspektren.

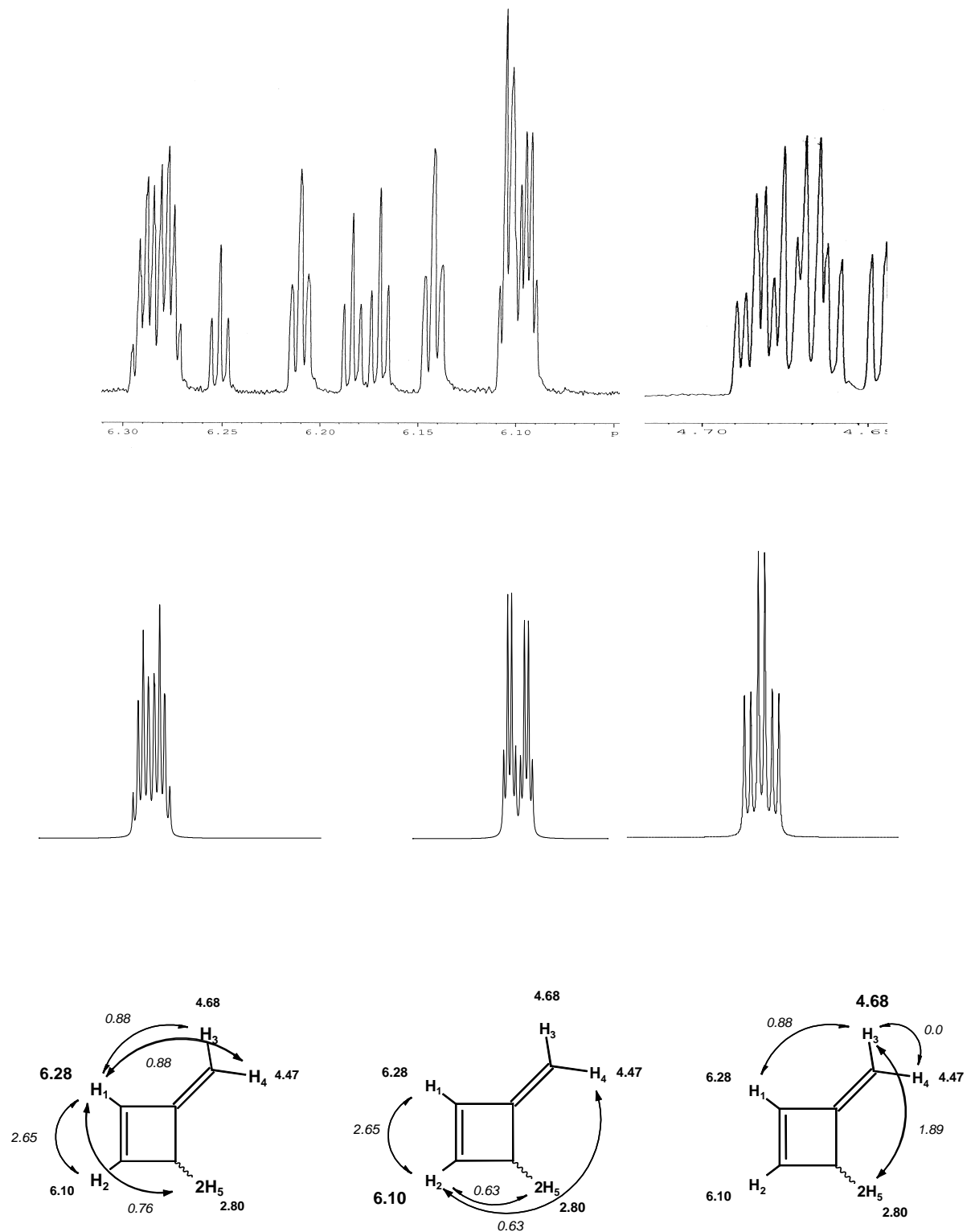


Abb 3

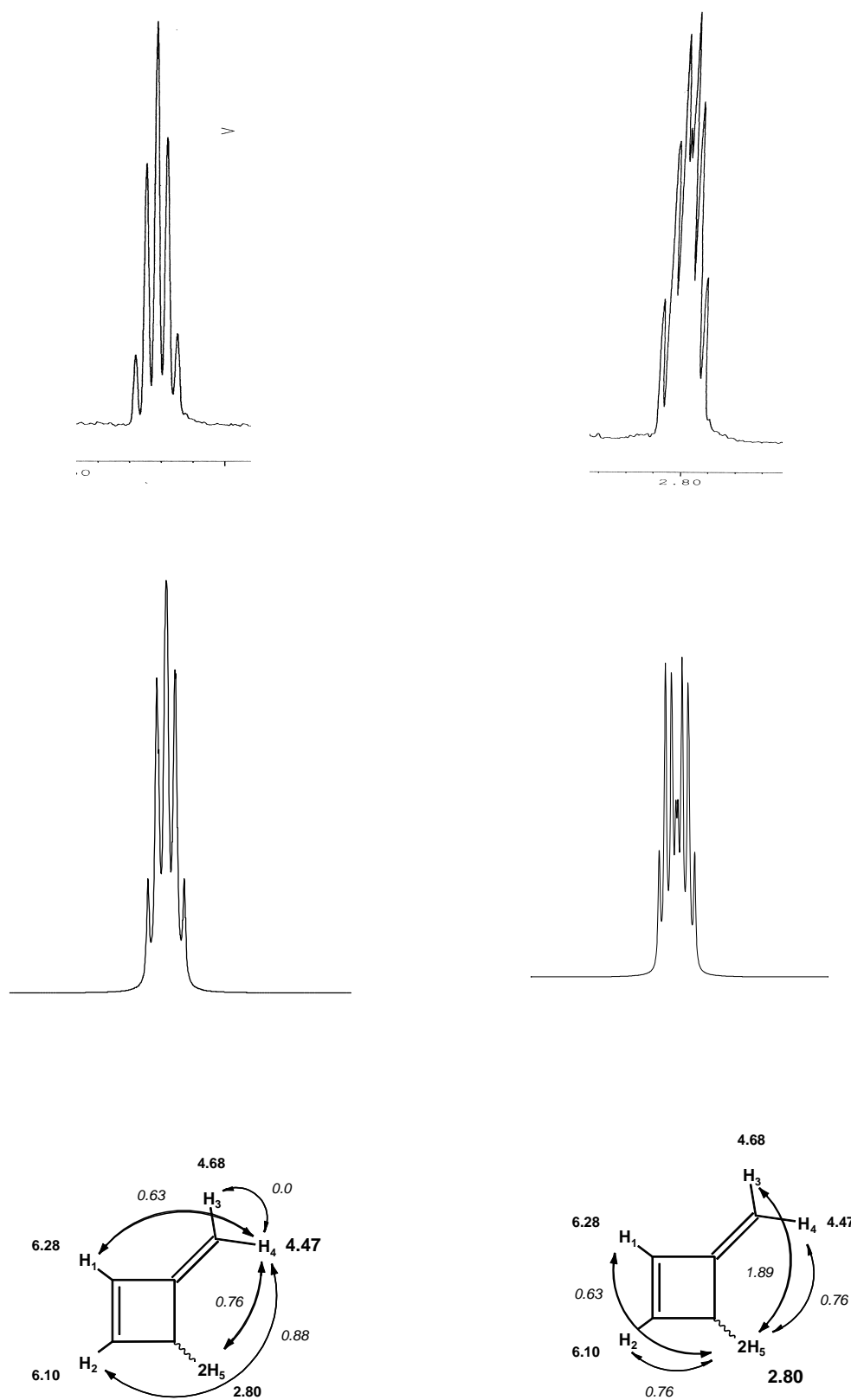


Abb. 4

Die Ausschnitte der oben in Abbildungen 3 und 4 gezeigten Originalspektren enthalten noch Signalgruppen der anderen Pyrolyseprodukte, die teilweise mit den Multipletts von **45a** überlagern (Die Spektren wurden bei den in Kap II.1.2.3.3 beschriebenen Untersuchungen zur Oberflächenkatalyse aufgenommen). So liegt unter dem Multiplett von H2 ein Triplet und das Multiplett von H3 ist ebenfalls mit einer anderen Signalgruppe überlagert.

Die ^3J -Kopplung von H1 und H2 liegt mit 2.6 Hz in einem für Cyclobutene typischen Bereich, deren Kopplungskonstanten zwischen 2.4 und 2.6 Hz betragen^[39]. Die geminale Kopplung von H3 und H4 ist so klein, daß sie nicht sichtbar wird und deshalb als Null angenommen wurde. Durch die drei verbleibenden sehr ähnlichen Kopplungskonstanten von H4 fällt dessen Signal, eigentlich ein tdd mit 12 Linien, zu einem Quintett zusammen.

Zur quantitativen Analyse wurden die Reaktionsgemische gaschromatographisch untersucht und die Retentionszeiten von **46a** und **48a** durch Vergleich der Integration mit den ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmten Produktverhältnissen zugeordnet. Eine eindeutige Zuordnung der Produkte **45a** und **50** gelang nicht. Aufgrund der bereits erwähnten hohen Empfindlichkeit des Edukts **18a** und der Produkte gegenüber Elektrophilen wurde die metallene Probenschleife des Gasinjektors der GC-Anlage aus Glas nachgebaut und ersetzt.

II.1.2.2 Abhängigkeit von der Reaktionszeit und Temperatur

Bei jeder der fünf gemessenen Temperaturen zwischen 204°C (477 K) und 244°C (517 K) wurden jeweils fünf bis sechs Pyrolysen durchgeführt und die Reaktionszeiten so gewählt, daß die Umsätze etwa zwischen 20% und 80% lagen. Der Druck des eingesetzten Gasgemisches wurde dabei konstant bei 48 ± 5 Torr gehalten. Eine Überprüfung der Massenbilanz ergab, daß sehr geringe Massenverluste bis maximal 1.2% während der Pyrolysen auftraten.

Abbildung 5 zeigt die Zeitabhängigkeit des prozentualen Umsatzes von **18a** bei $T = 224.65^\circ\text{C}$

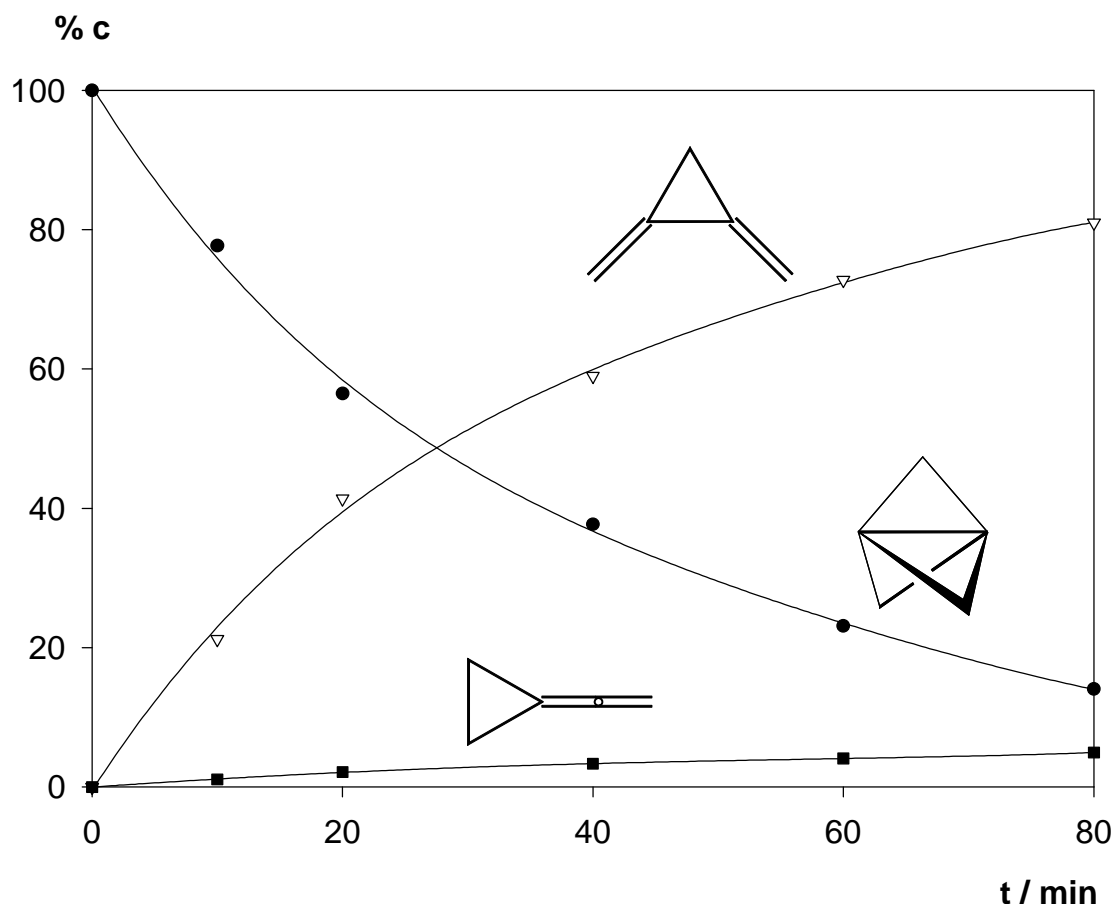


Abb. 5: Zeitabhängigkeit des prozentualen Umsatzes von **18a** bei $T = 224.65\text{ °C}$

Durch Auftragen des natürlichen Logarithmus der Konzentration von nicht umgesetztem **18a** ($\ln c$) gegen die Reaktionszeit t (s. Abb. 6) und anschließender linearer Regression wurden gemäß einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung Geraden erhalten. Die Konzentration von nicht umgesetztem **18a** wurde dabei unter Ausschluß der Anteile der Produkte **45a** und **50** bestimmt, da es sich, wie in Kapitel II.1.2.3.3 beschrieben, um Produkte aus katalytischen Nebenreaktionen handelt. Die lineare Regression auf der Basis der kleinsten Fehlerquadrate lieferte bei allen Geraden einen Korrelationsfaktor $|r| > 0.998$. Werte von $|r| > 0.95$ stellen eine hinreichende Linearität dar, Werte von $|r| < 0.9$ gelten für kinetische Messungen als unzureichend^[40].

Abbildung 6 zeigt die Geraden mit der schlechtesten und besten Korrelation.

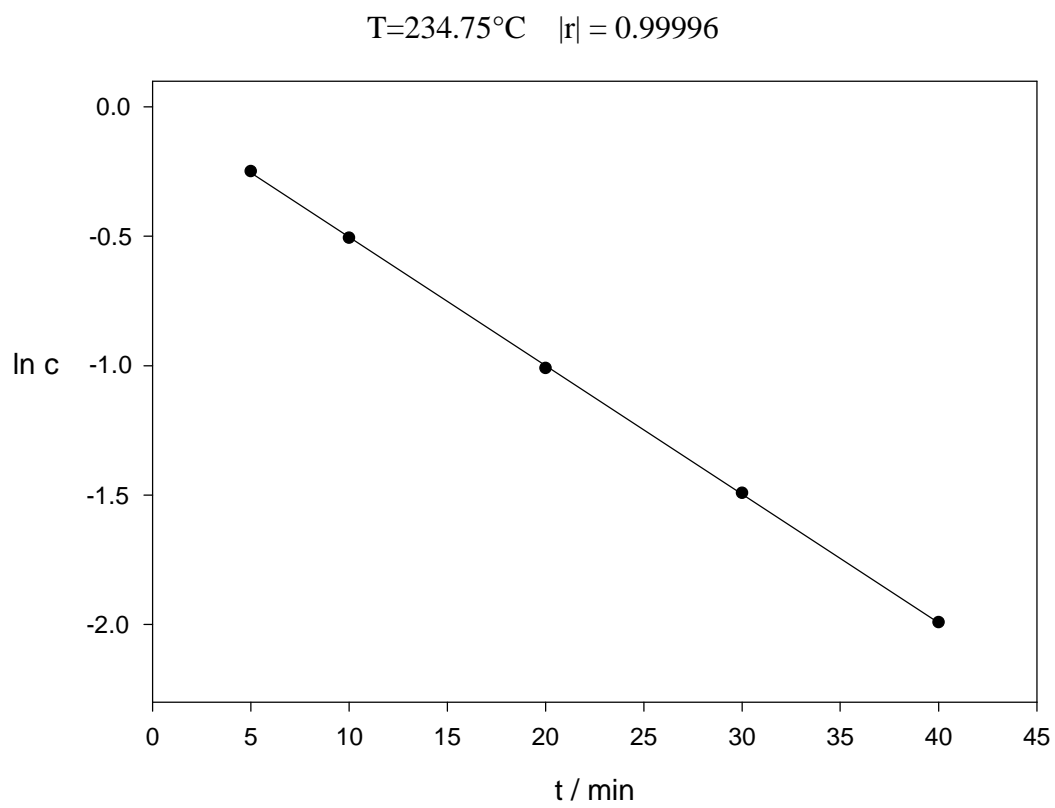
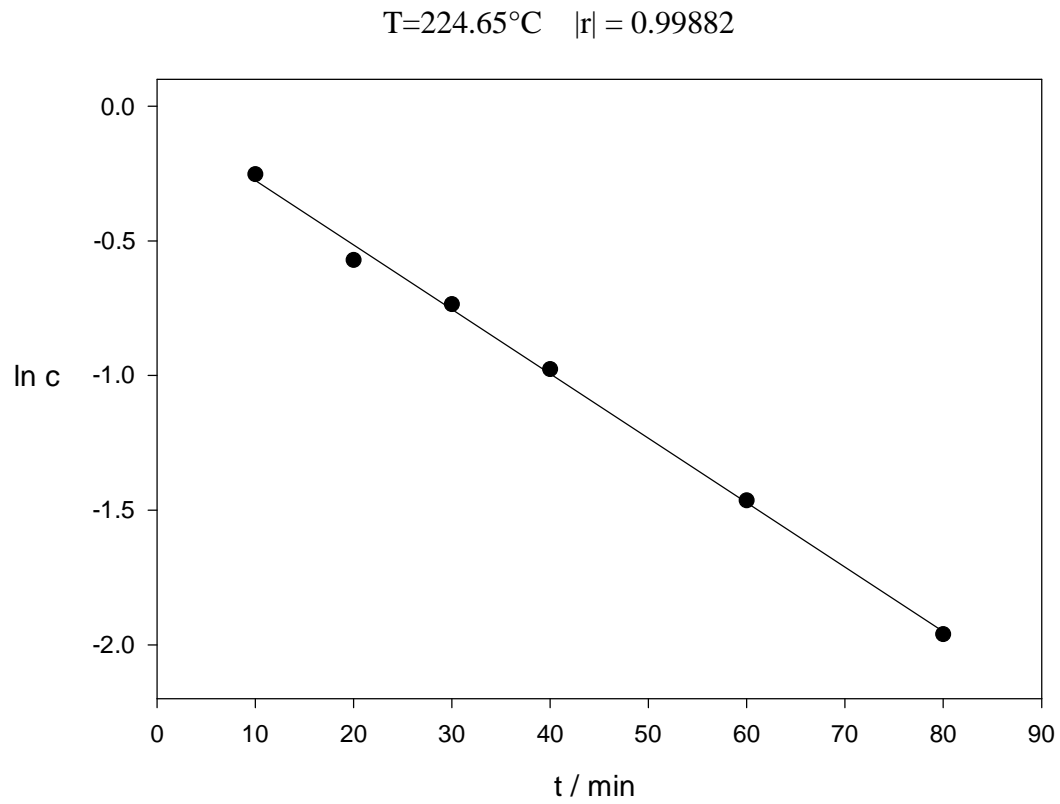


Abb. 6: Geraden der schlechtesten und besten Korrelation

Aus den Steigungen der Geraden wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für jede Temperatur ermittelt (s. Tab. 1).

Tab. 1: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Korrelationsfaktoren

$T / ^\circ\text{C} \text{ (K)}$	$10^4 k / \text{s}^{-1}$	$ r $
204.45 (477.6)	0.7034 ± 0.00458	0.99989
214.45 (487.6)	1.718 ± 0.0240	0.99961
224.65 (497.8)	3.989 ± 0.0971	0.99882
234.75 (507.9)	8.276 ± 0.0408	0.99996
244.75 (517.9)	18.82 ± 0.117	0.99994

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Daten läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach der Arrhenius-Gleichung durch Auftragung von $\log k$ gegen $1000 \text{ K}/T$ mittels linearer Regression berechnen (Abb. 7).

Dabei entspricht der Ordinatenabschnitt dem Logarithmus des A-Faktors $\log A$. Die Steigung der Geraden enthält die Aktivierungsenergie E_A .

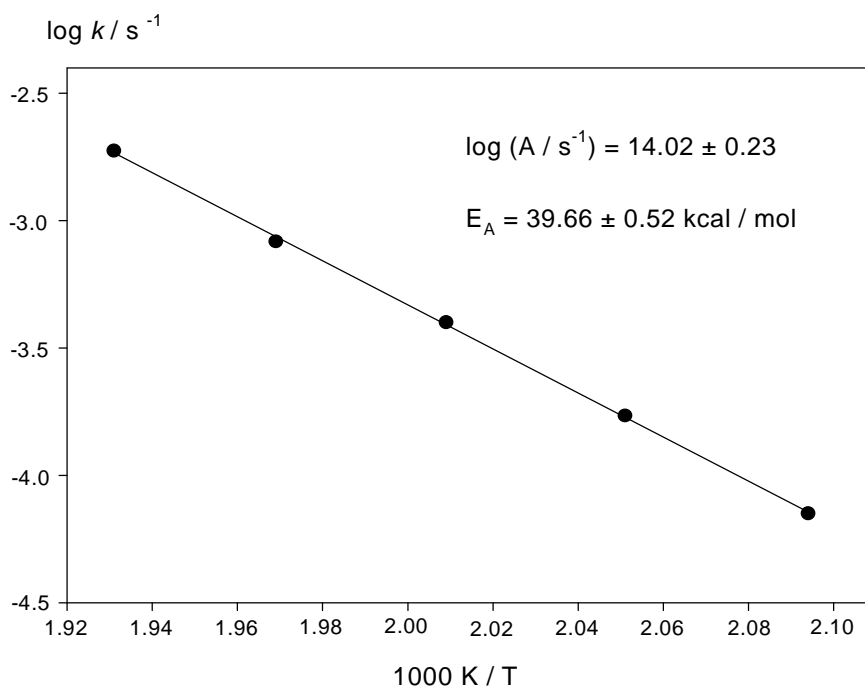


Abb. 7: Arrhenius-Plot (der Korrelationsfaktor $|r|$ der Gerade beträgt 0.99974)

Nach der Theorie des Übergangszustandes hängt die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger durch Umformung der Eyring-Gleichung nach folgender Beziehung mit dem A-Faktor und der Temperatur zusammen^[41]:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \frac{A h}{e k_b T}$$

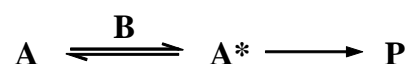
h: Planck-Konstante; k_b : Boltzmann-Konstante; R: allgemeine Gaskonstante

Berechnung von ΔS^\ddagger für eine Temperatur von 500K ergibt einen Wert von $2.6 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Eine Aktivierungsentropie von nahe Null und damit verbunden ein A-Faktor von etwa 10^{14} ist für solche Reaktionen charakteristisch. Die Isomerisierung von Bicyclo[1.1.0]butan zu Butadien hat ein $\Delta S^\ddagger_{500\text{K}}$ von $4.9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($\log A = 14.52$)^[30], bei der Isomerisierung von Cyclobuten zu Butadien beträgt $\Delta S^\ddagger_{500\text{K}} = -0.2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($\log A = 13.4$)^[42]. Weitere Umlagerungsreaktionen, in denen die Übergangszustände Drei- oder Vierringstrukturen enthalten, sind die Isomerisierungen von Fulven zu Benzol^[43] und von Cycloheptatrien zu Toluol^[44]. Beide Reaktionen haben einen A-Faktor von etwa 10^{14} .

II.1.2.3 Untersuchungen zu Druckabhängigkeit, Radikalkettenreaktionen und Oberflächenkatalyse

II.1.2.3.1 Druckabhängigkeit

Unimolekulare Reaktionen in der Gasphase wurden erstmalig erfolgreich durch die *Lindemann-Hinshelwood-Theorie*^[45] beschrieben. Danach stößt ein Molekül A mit einem Molekül B (z.B. ein Fremdgas-Molekül) zusammen und wird auf Kosten der Translationsenergie von B energetisch zu einem Molekül A* angeregt. Neben der Deaktivierung dieses Moleküls A* durch einen erneuten Stoß mit einem Molekül B, kann A* auch einen unimolekularen Zerfall erleiden.



Für den Fall, daß die Aktivierung bzw. Deaktivierung von A bzw. A* sehr viel schneller verlaufen als der Zerfall und, daß B in hoher Konzentration (bzw. hohem Druck) vorliegt, folgt die Zerfallsreaktion einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Liegt aber B nicht mehr in hoher Konzentration vor (z.B. durch Druckerniedrigung), so geht das Geschwindigkeitsgesetz in ein Gesetz zweiter Ordnung über, weil die bimolekulare Bildung von A* zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird.

Um sicherzustellen, daß die Pyrolysen (Druck: 48 ± 5 Torr) nicht in diesem sogenannten Fall-Off-Bereich des Druckes lagen, wurden einige Vergleichsmessungen bei $T = 224.65^\circ\text{C}$ und einer Reaktionszeit von $t = 30$ min mit niedrigeren und höheren Drücken durchgeführt. In Tabelle 2 sind die Umsätze von **18a** bei den jeweilig gemessenen Drücken gezeigt.

Tab. 2: Überprüfung auf Druckabhängigkeit

Gesamtdruck / Torr	116	48	26	16
% Umsatz von 18a	56.6	52.0	50.3	48.3

Innerhalb der Fehlergrenzen erkennt man nur eine geringfügige Veränderung der Umsätze von **18a**. Die Reaktion liegt nicht im Fall-Off-Bereich des Druckes, also bei einem Übergang von erster zu zweiter Ordnung, da sich ein Wechsel der Reaktionsordnung in einem drastischen Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar machen müßte.

II.1.2.3.2 Radikalkettenreaktionen

Die Kinetik von Gasphasenpyrolysen unimolekularer Reaktionen kann durch zwei Arten verfälscht werden. Zum einen treten häufig oberflächenkatalytische Effekte (s. Kap. II.1.2.3.3) auf, zum anderen wird die Bildung freier Radikale beobachtet, die zu Kettenreaktionen führen. Die Dehydrierung von Ethan zu Ethen und Wasserstoff ist ein Lehrbuchbeispiel dafür^[46]. Die Reaktion läuft über Radikalketten ab, zeigt aber äußerlich eine Kinetik erster Ordnung.

Zur Überprüfung, ob Radikalkettenreaktionen in die Reaktion involviert sind, wurde Propen als Radikalfänger zugegeben. Die nach H-Abstraktion gebildeten Allylradikale sind stabilisiert und eventuelle Kettenreaktionen werden unterbrochen. Es wurden zwei Messungen unter Zusatz eines etwa 5- und 10-fachen Überschusses Propen bei $T = 214.65^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ min durchgeführt. Der Gesamtdruck der Gasgemische betrug 52 Torr und 67 Torr.

Tab. 3: Überprüfung auf Radikalketten

Partialdruck / Torr Propen	0	10.1	22
% Umsatz von 18a	49.1	50.1	52.1

Die Ergebnisse aus Tabelle 3 zeigen eine im Rahmen der Fehlergrenzen unbeeinflusste Reaktion. Radikalkettenreaktionen können deshalb ausgeschlossen werden.

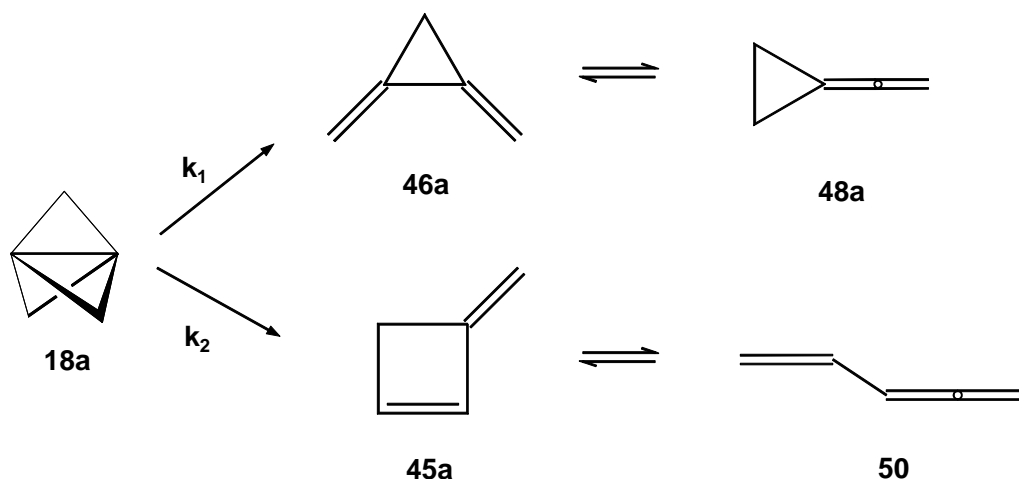
II.1.2.3.3 Oberflächenkatalyse

Für die Untersuchungen auf oberflächenkatalytische Effekte wurde der Reaktor durch einen mit zylindrischen Pyrexglasröhrchen gepackten Reaktor ausgetauscht, dessen Oberflächen/Volumenverhältnis (O/V) etwa 15 mal höher war als im normalen ungepackten Reaktor. Es wurden bei $T=215.7^{\circ}\text{C}$ drei Messungen mit einer Reaktionszeit von je 60 min durchgeführt, die im ungepackten Kolben etwa 50 % Umsatz von **18a** ergaben.

Es zeigte sich ein signifikanter Oberflächeneffekt, da **18a** vollständig umgesetzt wurde. Es entstanden in einer Parallelreaktion neben **46a** und **48a** noch die Produkte **45a** und **50**.

Eine Bestimmung der Ausbeuten konnte wegen einer Überlagerung der GC-Signale nur ^1H -NMR-spektroskopisch durchgeführt werden. Das Verhältnis der Produkte **45a**, **46a**, **48a** und **50** betrug 32.6 : 26.3 : 1.6 : 39.5.

In einer weiteren von *R. Walsh* durchgeführten Messung wurde die Packung des Reaktors reduziert ($\text{O/V} = 1.54 \text{ cm}^{-1}$)^[47]. Die Bildung der Produkte **45a** und **50** reduzierte sich, während **46a** und **48a** in höheren Ausbeuten entstanden.



Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante des Gesamtumsatzes von **18a** ergab $K_{\text{ges}} = 3.70 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($t = 25 \text{ min}$).

Nach dem Geschwindigkeitsgesetz für eine unimolekulare Parallelreaktionen entspricht das Verhältnis der Produkte B und C dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 . Die Summe $k_1 + k_2$ ergibt danach die beobachtbare Geschwindigkeit K_{ges} des Abbaus von A^[119a].



$$[A]_t = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2) t} \quad K_{\text{ges}} = k_1 + k_2 ; \quad \frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

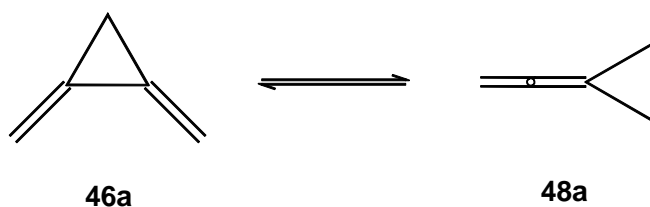
Das Verhältnis der Summen der Produkte **46a** + **48a** und **45a** + **50** konnte von *Walsh* bestimmt werden:

$$\frac{[46a] + [48a]}{[45a] + [50]} = 1.05 = \frac{k_1}{k_2}$$

mit $K_{\text{ges}} = k_1 + k_2$ folgt: $k_1 = 1.80 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Die aus der Gesamtmenge der Produkte **46a** und **48a** und nicht umgesetztem **18a** berechnete Geschwindigkeitskonstante des Abbaus von **18a** im ungepackten Reaktor bei 214.75°C beträgt $k = 1.718 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Die im Rahmen der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung mit k_1 zeigt, daß der Anteil, der durch Oberflächenkatalyse gebildeten Produkte **45a** und **50** im ungepackten Reaktor vernachlässigbar klein ist. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte darum ausschließlich aus der Gesamtmenge der Produkte **46a** und **48a** und nicht umgesetztem **18a**.

II.1.2.4 Weitere Untersuchungen an den Produkten 46a und 48a

Conia und Mitarbeiter stellten 1970 erstmalig **46a** durch thermische Isomerisierung von **48a** dar^[38a]. Sie erhielten bei einer Gasphasenpyrolyse von reinem **48a** ein Gemisch von 30% **46a** und 20% **48a** neben polymeren Material. *Aue et al.*^[48] konnten einige kinetische Parameter der Reaktion bestimmen, sie machten aber keinerlei Aussagen über ein mögliches Gleichgewicht. Für die Diskussion des Zerfallsmechanismus des [1.1.1]Propellans **18a** war es nun wichtig, Informationen zu erhalten, ob sich **46a** und **48a** im Gleichgewicht befinden oder ob **48a** ausschließlich Folgeprodukt von **46a** ist bzw. umgekehrt, ob **46a** eventuell ausschließlich Folgeprodukt von **48a** ist.



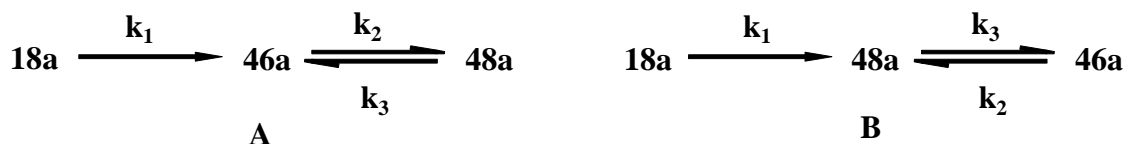
Dazu wurde **18a** in einem „Flow-System“ bei einer Temperatur von 430°C pyrolysiert. Nach *Belzners* Experimenten entspricht dies einem vollständigen Umsatz von **18a**^[34]. Das Produktgemisch, bestehend aus **46a** und **48a**, wurde anschließend präparativ gaschromatographisch getrennt und das rein isolierte **46a** erneut bei gleichen Bedingungen pyrolysiert.

Die Auswertung der NMR-Spektren zeigte anhand des charakteristischen Triplets bei $\delta = 1.17$, daß sich **48a** gebildet hatte. Das Verhältnis von **46a** und **48a** betrug dabei 88:12 und ist damit fast identisch mit dem Verhältnis der Pyrolysen von **18a** im statischen System (s. Kap. II.1.2.1).

Das Ergebnis dieses Experiments zeigt, daß **48a** bei der thermischen Umlagerung von **46a** gebildet wird. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß **46a** und **48a** in einem Gleichgewicht stehen. Die Produktverhältnisse von **46a** und **48a** in den Pyrolysen von **18a** im statischen System und von **46a** im „Flow-System“ sind nahezu identisch. Sie unterscheiden sich aber deutlich von dem von *Conia* ermittelten Verhältnis ausgehend von **48a**. Die Ähnlichkeit der Pyrolysen von **18a** und **46a** läßt deshalb den Schluß zu, **46a** könne das Primärprodukt des Zerfalls von **18a** sein.

Um diesen Schluß zu erhärten, wurden die beiden möglichen Fälle der Primärproduktbildung simuliert:

Geht man von Fall **A** aus, so wird primär **46a** mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 aus **18a** gebildet. **46a** steht über die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 im Gleichgewicht mit **48a**.



Im Falle **B** wird primär **48a** mit der Geschwindigkeit k_1 gebildet und steht ebenfalls über k_3 und k_2 mit **46a** im Gleichgewicht. Betrachtet man die Zeitabhängigkeit der Bildung von **46a** und **48a** so ergeben sich folgende Geschwindigkeitsgesetze^[119b]:

$$\text{Fall A: } [18a]_t = e^{-k_1 t} \quad \text{a)}$$

$$[46a]_t = \left[\frac{k_3}{k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_2 + k_3)t}) + \frac{k_1 - k_3}{k_2 + k_3 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-(k_2 + k_3)t}) \right] \quad \text{b)}$$

$$[48a]_t = 1 - e^{-k_1 t} - [46a]_t \quad \text{c)}$$

$$\text{Fall B: } [18a]_t = e^{-k_1 t} \quad \text{d)}$$

$$[46a]_t = 1 - e^{-k_1 t} - [48a]_t \quad \text{e)}$$

$$[48a]_t = \left[\frac{k_2}{k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_2 + k_3)t}) + \frac{k_1 - k_2}{k_2 + k_3 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-(k_2 + k_3)t}) \right] \quad \text{f)}$$

Aus den oben erwähnten spektroskopisch ermittelten Produktverhältnis von 88:12 zugunsten von **46a** ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante von etwa $K_{eq} = k_2/k_3 = 1/7$.

Substituiert man nun in den Gleichungen **b)** und **f)** k_3 durch $7k_2$, so ergeben sich zwei neue Gleichungen, die nur noch eine variable Geschwindigkeitskonstante k_2 enthalten. In beide

Gleichungssysteme wurde die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 1.882 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ aus der Messung bei 244.75°C eingesetzt. Durch iteratives Verändern der Konstante k_2 wurde versucht, die Simulationen in gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten zu bringen. Abbildungen 8 und 9 zeigen die Ergebnisse.

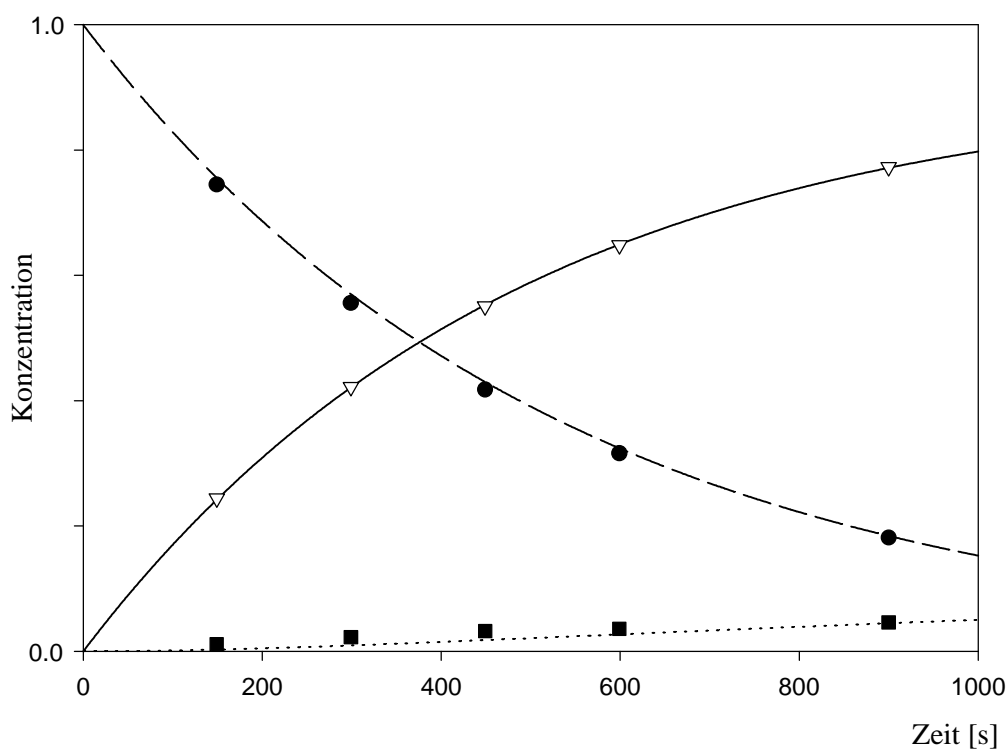


Abb. 8: Simulation für Fall **A** und Vergleich mit der Messung bei $T = 244.75^\circ\text{C}$

Legende für die Abbildungen 8, 9 und 10:

- | | |
|------------------------|---|
| - gestrichelte Linie: | simulierter Abbau von 18a nach Gl. a) bzw. d) |
| - durchgezogene Linie: | simulierter Aufbau von 46a nach Gl. b) bzw. f) |
| - gepunktete Linie: | simulierter Aufbau von 48a nach Gl. c) bzw. e) |
| - Kreise: | Meßpunkte des Abbaus von 18a |
| - Dreiecke: | Meßpunkte des Aufbaus von 46a |
| - Quadrate: | Meßpunkte des Aufbaus von 48a |

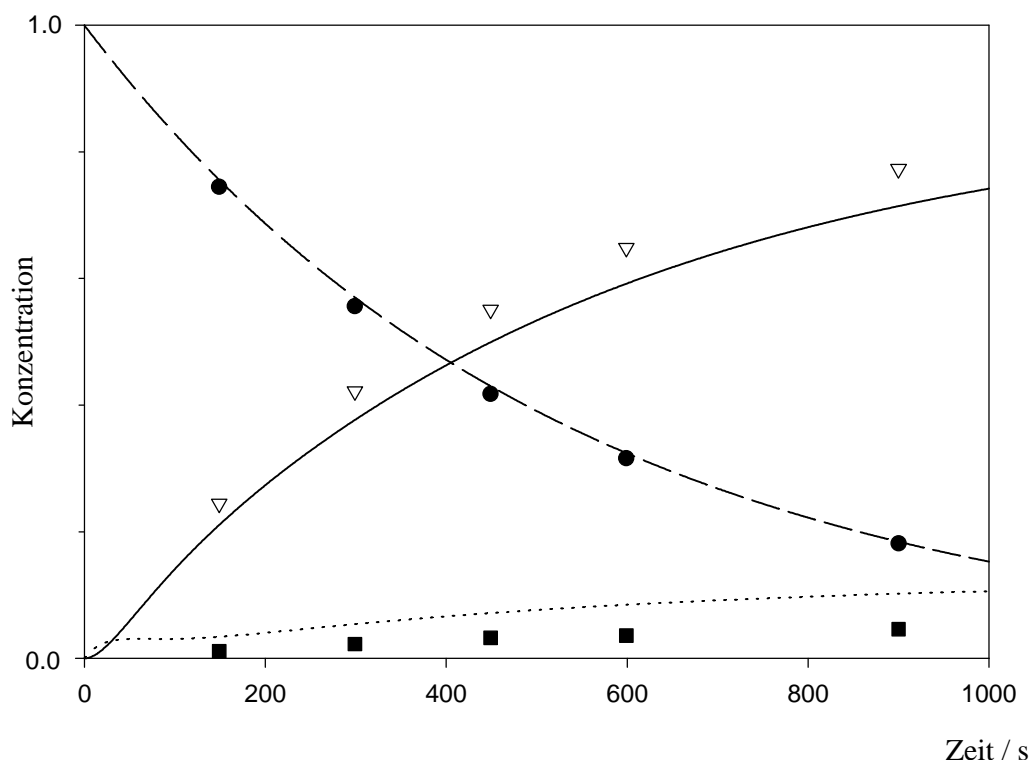


Abb. 9: Simulation für Fall **B** und Vergleich mit der Messung bei $T = 244.75^\circ\text{C}$

Für Fall **A** erhielt man die Konstanten $k_2 = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $k_3 = 9.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 244.75^\circ\text{C}$. Die in Abbildung 8 eingetragenen experimentellen Meßpunkte belegen die gute Übereinstimmung. Aus den Größenordnungen der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich, daß die Einstellung des Gleichgewichts sehr viel langsamer erfolgt als die Zerfallsreaktion von **18a**.

Die Geschwindigkeitskonstanten für Fall **B** wurden bei $T = 244.75^\circ\text{C}$ zu $k_2 = 1.1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_3 = 7.7 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ für eine bestmögliche Übereinstimmung ermittelt. Man erkennt dennoch eine große Abweichung der Kurven von den Meßdaten bei längeren Reaktionszeiten. Im Fall **B** wäre die Gleichgewichtseinstellung schneller als die Zerfallsreaktion von **18a**. Das Abweichen der simulierten Kurven von den Meßpunkten zeigt, daß dadurch **46a** und **48a** früher ihre Gleichgewichtskonzentrationen erreichen sollten als das bei den experimentellen Messungen der Fall ist.

Setzt man langsamere Geschwindigkeitskonstanten in das Gleichungssystem von Fall **B** ein, z.B. die für Fall **A** ermittelten Werte $k_2 = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $k_3 = 9.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, so ergibt sich

folgerichtig ein starker Anstieg des Primärprodukts **48a** bei kurzen Reaktionszeiten und eine langsame Gleichgewichtseinstellung. Wie in Abbildung 10 für diesen Fall gezeigt, ist keinerlei Übereinstimmung mehr mit den experimentellen Meßdaten vorhanden.

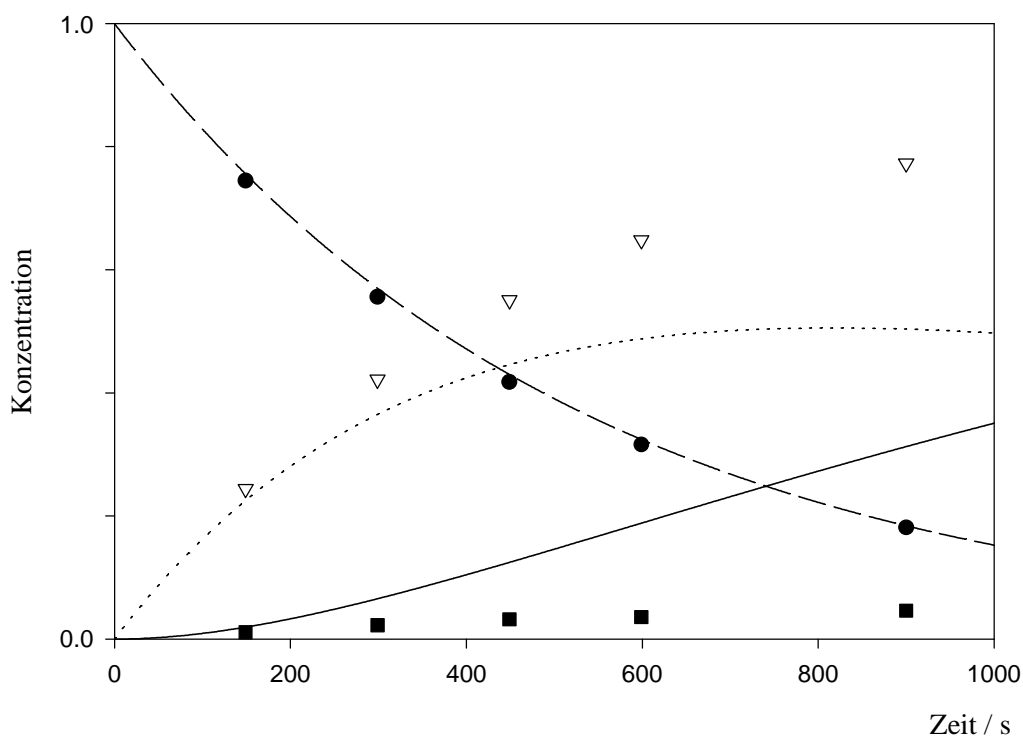
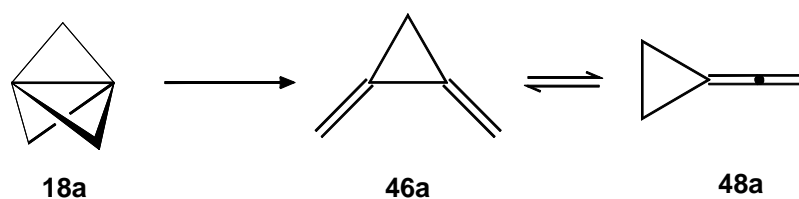


Abb. 10: Simulation 2 für Fall **B** und Vergleich mit der Messung bei $T = 244.75^{\circ}\text{C}$

Die Ergebnisse der Simulationen zeigen, daß die Reaktion sehr gut durch das Zeitgesetz **A** beschrieben wird, nach dem **18a** primär zu **46a** zerfällt. **46a** steht dann mit **48a** in einem sich langsamer einstellenden Gleichgewicht. Für den Fall **B**, in dem **48a** als Primärprodukt auftritt, konnte weder für eine schnelle noch für eine langsame Gleichgewichtseinstellung eine Übereinstimmung der Meßdaten mit der Simulation erzielt werden.

Die thermische Isomerisierung von **18a** muß dementsprechend nach folgender Gleichung formuliert werden:



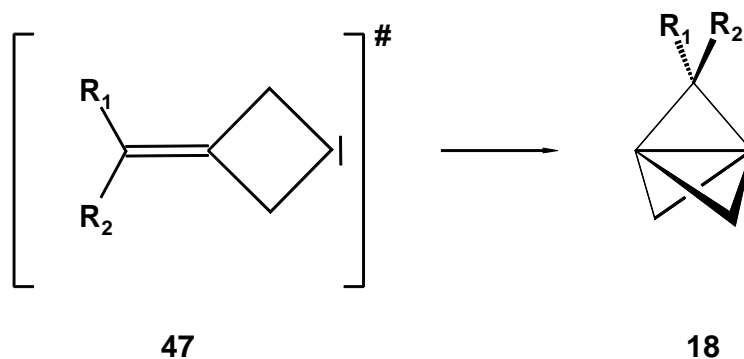
II.1.3 *ab initio*-Berechnungen zum Mechanismus der thermischen Isomerisierung von **18a**

II.1.3.1 Allgemeines

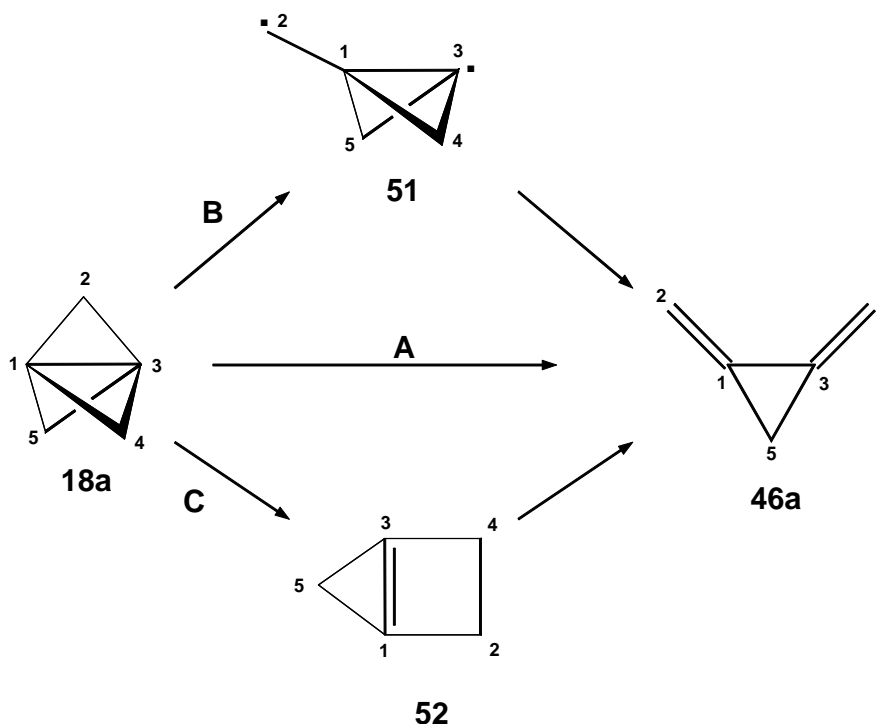
Aus den Daten der kinetischen Messungen können folgende Erkenntnisse für den Mechanismus der Reaktion gewonnen werden:

1. Die Reaktion ist unimolekular mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 39.7$ kcal/mol und einem A-Faktor von $\log (A/s^{-1}) = 14.0$.
2. Das Primärprodukt der Reaktion ist Dimethylencyclopropan **46a**, das im Gleichgewicht mit Vinylidencyclopropan **48a** steht.
3. Methylencyclobuten **45a** und 1,2,4-Pentatrien **50** sind Produkte aus oberflächenkatalysierten Nebenreaktionen des [1.1.1]Propellans **18a**.

Ein 1986 von *Pierini et al.* mit dem PRDDO-RHF-Verfahren berechneter Mechanismus für die Isomerisierung von **18a** zu **46a** über das Methylencyclobutyliden **47a** mit anschließender Ringverengung hatte eine Aktivierungsenergie von $E_A = 46.3$ kcal/mol^[49]. Diese Aktivierung liegt deutlich höher als die gemessene E_A von 39.7 kcal/mol. *Szeimies et al.* untersuchten die Reaktionen von Methylencyclobutylcarbenoiden und berechneten dabei **47a** und einige substituierte Derivate mit dem MP2- und dem Becke3LYP-Verfahren^[16]. Sie konnten keine Minima für **47** finden. Alle berechneten Moleküle kollabierten ohne Barriere zu den jeweiligen Propellanen **18**.



Überlegungen zu möglichen Ringöffnungen von **18a** erbrachten drei weitere Reaktionswege, die nicht über **47a** verlaufen. **18a** könnte demnach in einer einstufigen Ringöffnung direkt zu **46a** reagieren (Weg **A**). Die zweite Möglichkeit besteht in einer zweistufigen Reaktion über ein Diradikal **51** (Weg **B**). Schließlich könnte eine Isomerisierung auch über das Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-en **52** als Intermediat erfolgen (Weg **C**).



Die drei Wege **A**, **B** und **C** wurden mit *ab initio* Methoden untersucht.

II.1.3.2 Rechenverfahren

Geometrieoptimierungen und Energieberechnungen wurden mit verschiedenen Verfahren durchgeführt, um unterschiedliche Elektronenkorrelationsansätze zu berücksichtigen^[50]. Zum einen wurden sogenannte DFT-Methoden angewandt. Die Dichte-Funktional-Theorie (DFT) hat sich zur Beschreibung von Bindungsdissoziationen^[51], Triplettpezies^[52], Carbenen^[53] und zur Beschreibung von Übergangszuständen pericyclischer Reaktionen^[54] bewährt. DFT-Berechnungen wurden mit den Basissätzen 6-311G(d,p) und D95(d,p)^[55] unter Verwendung des Drei-Parameter-Hybridfunktionals von Becke (B3)^[56] mit dem Korrelationsfunktional von

Lee, Yang und *Parr* (LYP)^[57] oder dem Korrelationsfunktional von *Perdew* und *Wang* (PW91)^[58] durchgeführt. Geometrien wurden daneben außerdem mit MP2 und QCISD mit den Basissätzen 6-311G(2d,p) und 6-31G(d) optimiert. Energieberechnungen erfolgten mit CCSD(T) für die MP2-Geometrien und mit QCISD(T) für die QCISD-Geometrien. Die gefundenen stationären Punkte wurden durch Frequenzanalysen als lokale Minima oder Sattelpunkte charakterisiert. Die Energien wurden um die skalierten Nullpunktsenergien (ZPE) nach folgender Formel korrigiert: $E_{\text{kor}} = E + (\text{ZPE} * F_{\text{skal}})$. $F_{\text{skal}} = 0.9676$ (MP2); 0.9804 (B3LYP)^[59]. Für das B3PW91-Verfahren wurden keine Literaturwerte für F_{skal} gefunden.

Mit dem QCISD-Verfahren, für das keine analytischen zweiten Ableitungen zur Verfügung stehen, wurden keine numerischen Frequenzanalysen für **52** und **TS62** durchgeführt, da die Rechnerkapazitäten dafür nicht ausreichten.

II.1.3.3 Ergebnisse

Die Berechnungen ergaben sieben stationäre Punkte, deren Energien in der Tabelle 4 angegeben sind.

Tab. 4 : Energien in hartree

	B3LYP 6-311G(d,p)	B3PW91 6-311G(d,p)	B3PW91 D95(d,p)	MP2 6-311G(2d,p)	QCISD 6-31G(d)	QCISD(T) 6-311G(d,p) ^a	CCSD(T) 6-311G(2d,p) ^b
18a	-193.959275	-193.896531	-193.881268	-193.400494	-193.284894	-193.431321	-193.463770
46a	-194.000423	-193.919829	-193.898813	-193.407245	-193.304331	-193.445889	-193.482745
51	-193.916818	-193.839712	-193.820940	-193.330788	-	-	-193.402418
52	-193.911763	-193.832801	-193.820716	-193.333180	-193.314315 ^c	-193.461744 ^c	-193.403907
TS60	-193.915091	-193.837587	-193.819541	-193.327758	-	-	-193.404379
TS61	-193.913900	-193.836148	-193.816563	-193.327434	-193.214061	-193.363682	-193.399911
TS62	-193.883195	-193.809849	-193.792493	-193.302577	-193.277718 ^c	-193.428458 ^c	-193.372326

a) Energie um ZPE (QCISD/6-31G(d))korrigiert

b) Energie um ZPE (MP2 6-311G(2d,p)) korrigiert

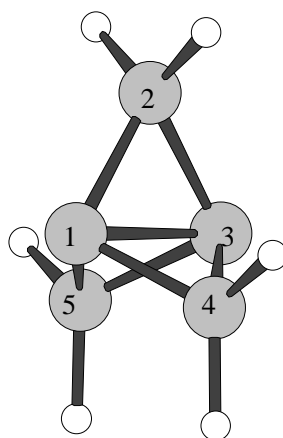
c) Energie nicht um ZPE korrigiert

Die in der folgenden Beschreibung der Ergebnisse im Text angegebenen Struktur- und Energiedaten sind zum Teil Mittelwerte über alle Verfahren mit den in Klammern angegebenen Grenzbereichen. Die genauen Werte können den Tabellen entnommen werden.

II.1.3.3.1 Strukturen

18a:

Alle berechneten Geometrien des [1.1.1]Propellans **18a** liegen nahe an den experimentell durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Daten^[60]. Die Länge der Zentralbindung C1-C3 und der Seitenbindungen wird mit den DFT-Verfahren zu kurz wiedergegeben, das MP2-Verfahren hingegen berechnet den C1-C3-Abstand etwas zu lang. Zum Vergleich sind in Tabelle 5 neben den experimentellen Daten noch die 1995 von *Zerbetto* berechneten Werte angegeben^[61].



Tab. 5: Ausgewählte Strukturdaten von **18a**

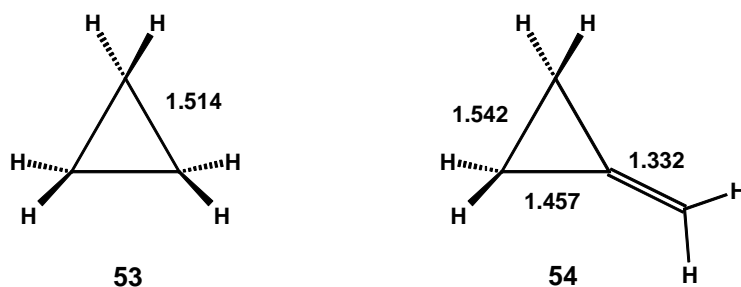
18a D_{3h}	B3LYP (TZ**) ^a	B3PW91 (TZ**) ^a	B3PW91 D95(d,p)	MP2 (TZ(2d,p)) ^a	QCISD (DZ*) ^a	MP2 (TZ**) ^a [61]	BLYP (TZ**) ^a [61]	exp. ^[60]
C1-C3 [Å]	1.576	1.568	1.585	1.605	1.583	1.607	1.601	1.581 ^b
C1-C2 [Å]	1.519	1.514	1.521	1.521	1.516	1.523	1.534	1.519 ^b
C2-C1-C4 [°]	95.5	95.6	95.4	94.7	95.2	94.7	95.2	92.9 ^c

a) Abkürzungen der Basissätze: TZ** = 6-311G(d,p); TZ(2d,p) = 6-311G(2d,p); DZ* = 6-31G(d)

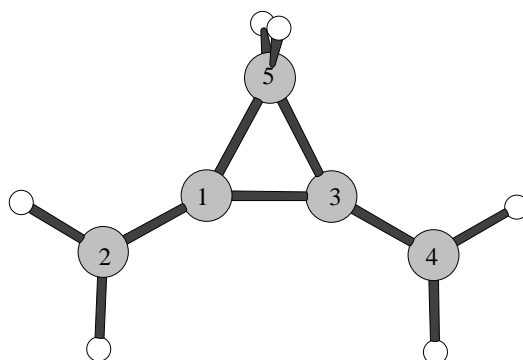
b) mittlere Abweichung: 0.008 Å c) mittlere Abweichung: 0.5 °

46a:

Die Einführung eines sp^2 -Zentrums in das Cyclopropan **53** bewirkt eine Verkürzung der Bindungen an diesem Zentrum und eine Verlängerung der gegenüberliegenden Bindung aufgrund einer Vergrößerung des Bindungswinkels.



Die Bindungen C1-C2 und C1-C3 im Methylencyclopropan **54** beispielsweise sind auf 1.457 Å verkürzt, die C2-C3-Bindung ist auf 1.542 Å verlängert^{[62],[63]}. Im Dimethylencyclopropan **46a** sind nun zwei sp^2 -Zentren in den Cyclopropanring eingebaut. Die Bindung C1-C3 zwischen diesen Zentren ist, wie Tabelle 6 zu entnehmen ist, durch die noch zusätzliche Resonanz der Doppelbindungen mit 1.414 Å bis 1.428 Å etwas kürzer als in **54**.



Tab. 6: Ausgewählte Strukturdaten von **46a**

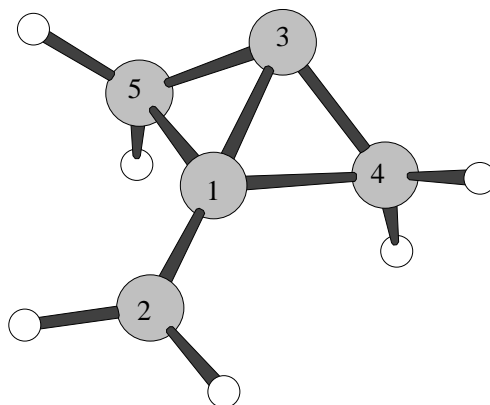
46a C_{2v}	B3LYP (TZ ^{**}) ^a	B3PW91 (TZ ^{**}) ^a	B3PW91 D95(d,p)	MP2 (TZ(2d,p)) ^a	QCISD (DZ [*]) ^a
C1-C3 [Å]	1.415	1.414	1.424	1.418	1.428
C1-C5 [Å]	1.498	1.493	1.503	1.502	1.501
C1-C2 [Å]	1.325	1.325	1.335	1.330	1.332
C2-C1-C3 [°]	151.2	151.1	151.1	151.2	150.9
C3-C1-C5 [°]	61.8	61.7	61.7	61.8	61.6
C1-C5-C3 [°]	56.4	56.5	56.6	56.3	56.8

a) Abkürzungen der Basissätze: TZ^{**} = 6-311G(d,p); TZ(2d,p) = 6-311G(2d,p); DZ^{*} = 6-31G(d)

Die C1-C5- bzw. C3-C5-Bindungen unterliegen zwei gegensätzlichen Effekten. Zum einen sollten sie durch das sp^2 -Zentrum verkürzt werden, zum anderen sollten sie durch den größeren Bindungswinkel des gegenüberliegenden sp^2 -Zentrums verlängert werden. Die resultierende Bindungslänge liegt daher zwischen 1.493 Å und 1.503 Å und ist damit nur etwas kürzer als im Cyclopropan **53**.

51:

Das Intermediat **51** konnte mit den DFT-Verfahren und MP2 als Minimum lokalisiert werden. Das QCISD-Verfahren hingegen brachte hier keinen stationären Punkt, die Rechnungen kollabierten zu **18a**. Aufgrund des für dieses Molekül erwarteten hohen Diradikalanteils, wurde hier zunächst der UHF-Formalismus verwendet. Die erhaltenen Geometrien hatten jedoch alle reinen *closed shell* Charakter und die erneute Berechnung der Moleküle nach dem RHF-Formalismus brachte identische Ergebnisse.

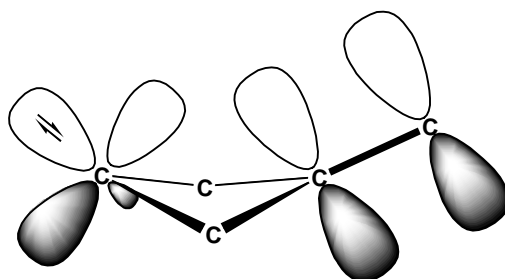


Tab. 7: Ausgewählte Strukturdaten von **51**

51 C _s	B3LYP (TZ**) ^a	B3PW91 (TZ**) ^a	B3PW91 D95(d,p)	MP2 (TZ(2d,p)) ^a
C1-C3 [Å]	1.546	1.528	1.545	1.498
C1-C2 [Å]	1.339	1.340	1.349	1.350
C1-C4 [Å]	1.590	1.585	1.587	1.594
C3-C4 [Å]	1.448	1.446	1.459	1.451
C2-C1-C3 [°]	169.7	170.2	169.8	174.9
C4-C1-C3-C5 [°]	123.4	123.0	122.8	121.5

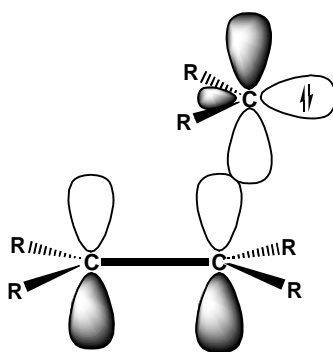
a) Abkürzungen der Basissätze: TZ** = 6-311G(d,p); TZ(2d,p) = 6-311G(2d,p)

Bemerkenswert ist die Struktur von **51**. Das Molekül enthält ein intaktes Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst mit einer C1-C3-Bindungslänge von 1.498 Å bis 1.546 Å. Das Bicyclo[1.1.0]butan **40a** selbst besitzt einen C1-C3-Abstand von 1.54 Å^[31]. Zudem ist aber die Bindung C1-C2 mit 1.339 Å bis 1.350 Å erstaunlich kurz und liegt damit im Bereich einer normalen Doppelbindung. Zum Vergleich: die Bindung in Methylencyclobutan ist 1.34 Å lang^[64]. Die Seitenbindungen C1-C4 und C1-C5 sind mit 1.586 Å bis 1.594 Å zwar etwas verlängert, formal gesehen ist C1 jedoch fünfbündig. Eine NBO-Analyse des Moleküls ergab, daß der geringe C1-C3-Abstand durch eine starke Wechselwirkung eines leeren p-Orbitals am C3 mit der Doppelbindung C1-C2 zustande kommt^[65]. Gleichzeitig gibt es eine Wechselwirkung dieses p-Orbitals mit den Bindungen C1-C5 bzw. C1-C4, die eine deutliche Bindungsverlängerung bewirkt.

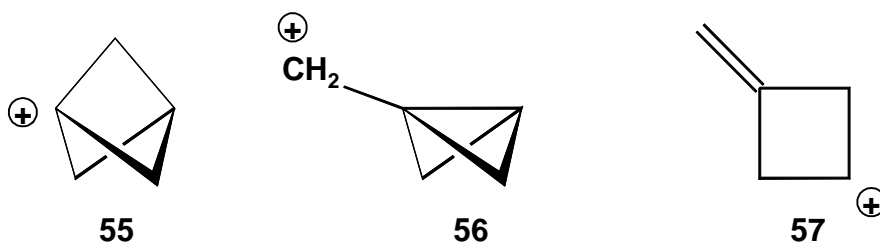


Der Kohlenstoff C3 besitzt ein weiteres nichtbindendes Orbital, das doppelt besetzt ist und mit den Bindungen zu C4 und C5 wechselwirkt. Die NBO-Analyse weist C3 also deutlich als ein Carbenzentrum aus. Das Intermediat **51** ist somit kein Biradikal, sondern das zuvor als nicht existent postulierte Carben **47a**.

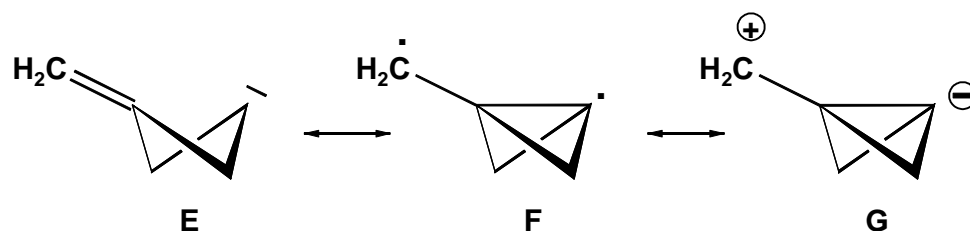
Die Addition eines elektrophilen Carbens an eine Doppelbindung verläuft nach heutigen Erkenntnissen meist über eine seitliche Annäherung des Carbens und primärer reversibler Ausbildung eines π -Komplexes aus dem freien p-Orbital des Carbens mit dem π -System des Olefins (sog. ***p*-approach**)^[66].



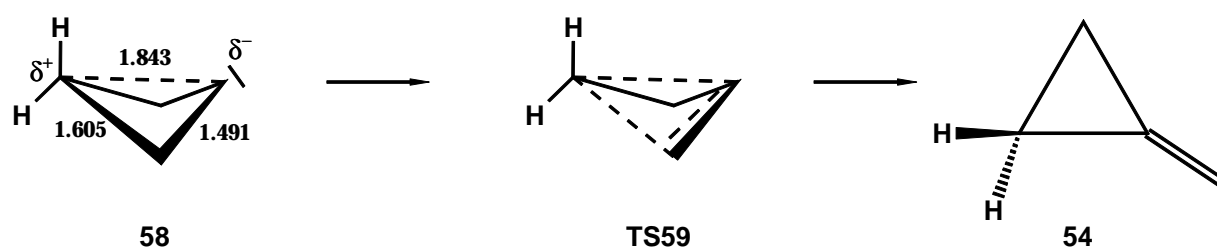
Die Struktur von **47a** ähnelt einem solchen π -Komplex, wenn auch der Winkel zwischen der Doppelbindung und C3 mit $170^\circ - 175^\circ$ wesentlich größer ist als bei der Annäherung eines freien Carbens^[66]. *Wiberg* und *McMurdie* untersuchten 1994 die Bildung und Reaktionen von Bicyclo[1.1.1]pentyl-Kationen **55**^[67]. Sie fanden dabei zwei unterschiedliche Ringöffnungsprodukte von **55**, das stabilere Bicyclo[1.1.0]butylcarbinyll-Kation **56** und das Methylencyclobutyl-Kation **57**.



Zieht man aus diesen Ergebnissen eine Parallele zum Methylencyclobutyliden **47a**, so zeigt sich bei den Ergebnissen der DTF-Berechnungen ein ähnliches Phänomen. Das „freie“ Carben **47a** mit dem Elektronenmangelzentrum im Ring ist instabiler bzw. gar kein Minimum, während die bicyclische Struktur durch die allylartige Resonanz stabilisiert ist. Eine Beschreibung von **47a** ist dementsprechend durch eine einzige Lewis-Struktur nicht vollständig, so daß eine Formulierung mit mehreren Grenzstrukturen notwendig wird.



Die in Grenzstruktur G angedeutete Polarisierung des Moleküls wird noch durch einen anderen Effekt unterstützt. Die Wechselwirkung des p-Orbitals am C3 mit den C1-C4- und C1-C5-Bindungen wurde von *Schoeller* bereits am Cyclobutyliden **58** beobachtet^[68]. Seinen Berechnungen zur Umlagerung von **58** zu **54** mit MINDO/3 zufolge, die später von *Sulzbach et al.* mit *ab initio*-Berechnungen bestätigt wurden, handelt es sich bei **58** um ein „nichtklassisches“ Carben^[69]. Das freie p-Orbital des Carbenkohlenstoffs hat dabei eine starke Wechselwirkung mit den gegenüberliegenden *Walsh*-Orbitalen der Cyclobutan-Einheit^[70]. Bedingt dadurch ergibt sich eine bicyclische Anordnung von **58** mit einer daraus resultierenden Polarisierung und Bindungsverlängerung.

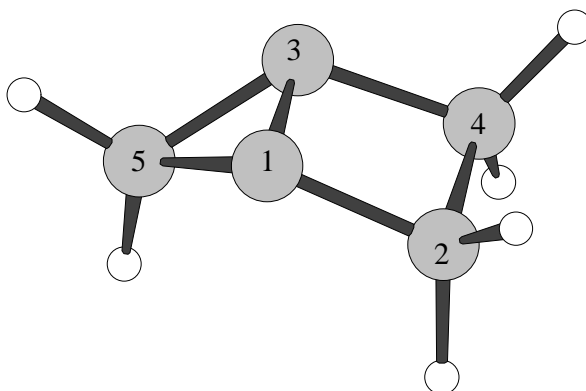


Das Carben **47a** ist demnach ebenfalls als ein Carben mit „nichtklassischer“ Struktur zu bezeichnen.

52:

Die gewinkelte C_s -symmetrische Struktur des Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-ens **52** stellt im Gegensatz zur planaren C_{2v} -symmetrischen Struktur ein Minimum auf der Hyperfläche dar. *Wiberg et al.* hatten beide Strukturen 1991 mit MP2/6-31G(d) berechnet und erhielten stationäre Punkte für beide Formen, die allerdings Übergangszustände darstellten^[71]. Die hier

vorgestellten Rechnungen wurden ohne Symmetriestriktionen durchgeführt. Die planare Struktur von **52** konnte als stationärer Punkt lokalisiert werden, der sich nach Frequenzanalyse als Übergangszustand zwischen den beiden möglichen gewinkelten Strukturen erwies.



Tab. 8: Ausgewählte Strukturdaten von **52**

52 C_1	B3LYP (TZ**) ^a	B3PW91 (TZ**) ^a	B3PW91 D95(d,p)	MP2 (TZ(2d,p)) ^a	QCISD (DZ*) ^a	MP2 (DZ*) ^{a[139]}
C1-C3 [Å]	1.353	1.354	1.366	1.381	1.367	1.346
C1-C2 [Å]	1.549	1.541	1.545	1.541	1.544	1.522
C1-C5 [Å]	1.504	1.498	1.508	1.504	1.502	1.493
C2-C4 [Å]	1.547	1.541	1.545	1.540	1.548	1.563
C2-C1-C3 [°]	93.6	93.5	93.4	93.0	93.4	94.0
C3-C1-C5 [°]	63.3	63.1	63.1	62.7	63.0	63.6
C4-C3-C1-C5 [°]	130.6	131.1	130.7	128.8	129.2	128.9

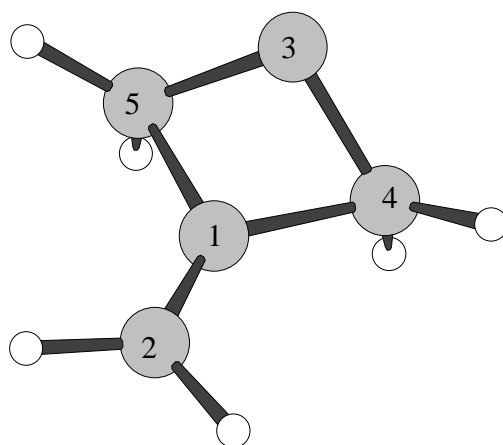
a) Abkürzungen der Basissätze: TZ** = 6-311G(d,p); TZ(2d,p) = 6-311G(2d,p); DZ* = 6-31G(d)

Die Strukturen von **52** entsprechen im wesentlichen der von *Wiberg* berechneten Geometrie. Alle durchgeführten Frequenzanalysen bestätigten die gewinkelten Strukturen als Minima auf der Hyperfläche.

TS60:

Die Suche nach einem Übergangszustand zwischen **18a** und **47a** führte zu **TS60**. Die Geometrieoptimierungen mit dem QCISD-Verfahren lieferten keinen stationären Punkt. Die

Geometrie von **TS60** ist der von **47a** sehr ähnlich. Der C1-C3-Abstand ist in **TS60** auf Werte von 1.696 Å bis 1.726 Å verlängert, die Länge der C1-C2-Doppelbindung ist mit 1.331 Å bis 1.339 Å allerdings kaum gegenüber **47a** verändert. Der Winkel C2-C1-C3 ist mit 146° bis 152° nur etwa 20° kleiner als in **47a**, so daß die Methylengruppe eine große Bewegung von **18a** bis zum Übergangszustand **TS60** vollzogen hat.



Tab. 9: Ausgewählte Strukturdaten von **TS60**

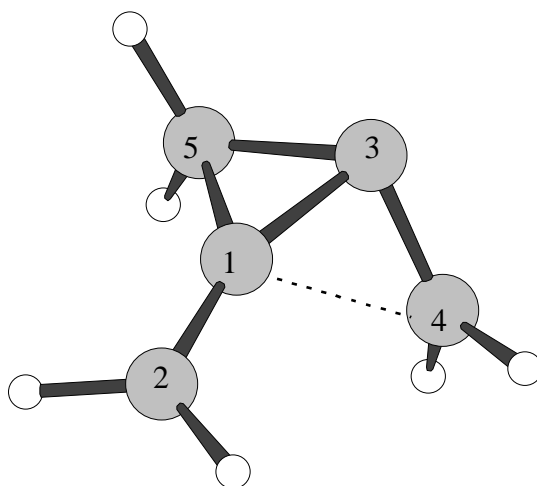
TS60 C _s	B3LYP (TZ**) ^a	B3PW91 (TZ**) ^a	B3PW91 D95(d,p)	MP2 (TZ(2d,p)) ^a
C1-C3 [Å]	1.707	1.721	1.726	1.696
C1-C2 [Å]	1.331	1.331	1.339	1.337
C1-C4 [Å]	1.550	1.543	1.543	1.543
C3-C4 [Å]	1.477	1.483	1.491	1.485
C2-C1-C3 [°]	152.3	146.4	149.7	147.6
C4-C1-C3-C5 [°]	125.5	125.3	125.3	124.1

a) Abkürzungen der Basissätze: TZ** = 6-311G(d,p); TZ(2d,p) = 6-311G(2d,p)

Zur Überprüfung, ob **TS60** auf der Reaktionskoordinate zwischen **18a** und **47a** liegt, wurden *Intrinsic Reaction Coordinate*-Rechnungen (IRC) durchgeführt^[72]. Dabei wurden entlang des imaginären Eigenvektors in jede Richtung jeweils 6 Punkte auf der Reaktionskoordinate berechnet. Von diesen Punkten aus wurden Geometrieoptimierungen gestartet, die zu **18a** bzw. **47a** führten.

TS61:

TS61 ist der Übergangszustand der Ringverengungsreaktion von **47a** zu **46a**. Er konnte mit allen Verfahren als stationärer Punkt lokalisiert werden und durch Frequenzanalysen als Sattelpunkt mit einer imaginären Frequenz bestätigt werden. Die Bindung C1-C4, die in **47a** bereits etwas erweitert ist, verlängert sich hierbei auf Werte von 1.868 Å bis 1.903 Å. Die C1-C3-Bindung verkürzt sich auf Werte von 1.477 Å bis 1.495 Å und die neue Doppelbindung C3-C4 deutet sich mit Abständen von 1.381 Å bis 1.392 Å bereits an. Der Diederwinkel zwischen C2-C1-C3-C5 beträgt 5°. Die Methylengruppe liegt also nicht in der Ebene des Dreirings, sondern ist leicht in Richtung des C4 gebogen.

Tab. 10: Ausgewählte Strukturdaten von **TS61**

TS61 C ₁	B3LYP (TZ**) ^a	B3PW91 (TZ**) ^a	B3PW91 D95(d,p)	MP2 (TZ(2d,p)) ^a	QCISD (DZ*) ^a	TS59 ^[69] CCSD(T)/DZP
C1-C2 [Å]	1.338	1.337	1.347	1.343	1.343	-
C1-C3 [Å]	1.489	1.478	1.485	1.477	1.495	1.635
C1-C4 [Å]	1.868	1.891	1.903	1.901	1.886	2.009
C1-C5 [Å]	1.521	1.518	1.526	1.524	1.513	1.558
C3-C4 [Å]	1.387	1.381	1.392	1.383	1.389	1.402
C3-C5 [Å]	1.487	1.483	1.494	1.489	1.496	1.487
C1-C3-C4 [°]	80.9	82.7	82.8	83.3	81.6	-
C1-C3-C5 [°]	61.5	61.7	61.6	61.8	60.8	-
C3-C1-C5 [°]	59.2	59.3	59.5	59.5	59.7	-

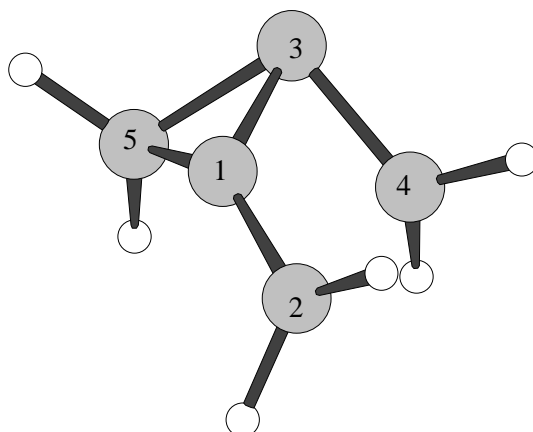
a) Abkürzungen der Basissätze: TZ** = 6-311G(d,p); TZ(2d,p) = 6-311G(2d,p); DZ* = 6-31G(d)

Die Geometrie von **TS61** ist der Geometrie des Übergangszustandes **TS59** der Ringverengungsreaktion von Cyclobutyliden **58** zu Methylencyclopentan **54** sehr ähnlich. Die C1-C3-Bindung ist durch die zusätzliche Wechselwirkung zum π -System allerdings schon deutlich kürzer. In Tabelle 10 sind neben ausgewählten Strukturparametern von **TS61** auch einige von *Sulzbach et al.* berechnete Daten für **TS59** angegeben^[69].

IRC-Rechnungen ergaben auch hier, daß **TS61** ein Sattelpunkt zwischen den beiden Minima **47a** und **46a** ist.

TS62:

Der dritte Übergangszustand **TS62**, der lokalisiert werden konnte, verbindet **47a** mit **52**.



Tab. 11: Ausgewählte Strukturdaten von **TS62**

TS62 C ₁	B3LYP (TZ**) ^a	B3PW91 (TZ**) ^a	B3PW91 D95(d,p)	MP2 (TZ(2d,p)) ^a	QCISD (DZ*) ^a
C1-C3 [Å]	1.428	1.430	1.443	1.438	1.442
C1-C2 [Å]	1.403	1.399	1.406	1.404	1.400
C1-C4 [Å]	1.706	1.679	1.682	1.673	1.673
C1-C5 [Å]	1.449	1.450	1.460	1.450	1.458
C2-C4 [Å]	1.925	1.923	1.937	1.912	1.938
C3-C4 [Å]	1.519	1.514	1.521	1.527	1.518
C2-C1-C3 [°]	130.4	131.9	132.4	132.0	133.2
C3-C1-C5 [°]	67.0	66.3	66.1	66.9	65.9
C4-C3-C1 [°]	70.7	69.5	69.1	68.6	68.8

a) Abkürzungen der Basissätze: TZ** = 6-311G(d,p); TZ(2d,p) = 6-311G(2d,p); DZ* = 6-31G(d)

Bei **TS62** ist die Methylengruppe C2 in Richtung C4 gebogen, C2 ist bereits pyramidalisiert und hat einen Abstand von 1.912 Å bis 1.938 Å zu C4. Die Bindung C1-C4 ist im Vergleich zu **47a** und zu **TS61** nur leicht auf 1.673 Å bis 1.706 Å verlängert. Die Bindung C1-C3 liegt mit 1.428 Å bis 1.443 Å etwa in der Mitte zwischen **47a** und **52** entlang einer fiktiven Reaktionskoordinate dieses Abstands.

II.1.3.3.2 Energien

In Tabelle 12 sind die relativen, auf **18a** bezogenen Energien aller berechneten Punkte angegeben. Da eine Berechnung der Nullpunktsenergien mittels Frequenzanalyse mit dem QCISD-Verfahren für **52** und **TS62** nicht möglich war, wurden die Energien um die durchschnittliche Nullpunktsdifferenz der anderen Verfahren korrigiert. Die durchschnittliche Differenz der Nullpunktsenergien von **52** zu **18a** beispielsweise beträgt 1.6 kcal/mol. Die so korrigierten Energien sind die in Klammern angegebenen Werte.

Betrachtet man die relativen Energien, so fällt auf, daß die Differenzen der mit B3LYP berechneten Energien im Vergleich zu den anderen Verfahren um etwa 10 kcal/mol abweichen.

Tab. 12: Relative Energien in kcal/mol

	B3LYP 6-311G(d,p)	B3PW91 6-311G(d,p)	B3PW91 D95(d,p)	MP2 6-311G(2d,p)	QCISD 6-31G(d)	QCISD(T) 6-311G(d,p) ^a	CCSD(T) 6-311G(2d,p) ^b
18a	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
46a	-25.8	-14.6	-11.0	-4.2	-12.2	-9.1	-11.9
51 (47a)	26.6	35.7	37.8	43.7	-	-	38.5
52	29.8	40.0	38.0	42.2	41.3 (39.7) ^c	40.7 (39.1) ^c	37.6
TS60	27.7	37.0	38.7	45.6	-	-	37.3
TS61	28.5	37.9	40.6	45.8	44.4	42.4	40.1
TS62	47.7	54.4	55.7	61.4	64.3 (61.5) ^c	61.6 (58.8) ^c	57.4

a) Energie um ZPE (QCISD/6-31G(d)) korrigiert

b) Energie um ZPE (MP2 6-311G(2d,p)) korrigiert

c) Energie um durchschnittliche ZPE korrigiert

Die Abstände untereinander, beispielsweise zwischen **46a** und **TS61**, sind wiederum bei allen Verfahren etwa gleich.

Zu einem weiteren Vergleich von **18a** mit einem „unproblematischeren“ Molekül wurden zusätzliche Rechnungen mit Cyclopentadien **63** als Referenzpunkt durchgeführt, das von allen Verfahren korrekt wiedergegeben werden sollte. Die experimentelle bestimmte Differenz der Bildungsenthalpien von **18a** und **63** beträgt 52 kcal/mol^{[89],[118]}.

Tab. 13: relative Energien von **63** und **18a** in kcal/mol

	B3LYP 6-311G(d,p)	B3PW91 6-311G(d,p)	B3PW91 D95(d,p)	MP2 6-311G(2d,p)	QCISD 6-31G(d) ^a	QCISD(T) 6-311G(d,p) ^a	CCSD(T) 6-311G(2d,p) ^b
63	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18a	65.3	53.3	55.4	51.3	55.2	52.2	57.0

a) Energie nicht um ZPE korrigiert

b) Energie um ZPE (MP2 6-311G(2d,p)) korrigiert

Die Rechnungen bestätigen den Trend. Die Energiedifferenz zwischen **18a** und **63** mit B3LYP weicht wiederum um etwa 10 kcal/mol von den übrigen Werten ab. **18a** wird hier ebenfalls als energetisch zu instabil berechnet.

Berücksichtigt man nur die Ergebnisse der B3PW91- und der CCSD(T)-Berechnungen, so ist **46a** um etwa 12.8 (± 1.8) kcal/mol stabiler als **18a**. Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 12 die relativen Energien der CCSD(T)/6-311G(2d,p)- und B3PW91/D95(d,p)-Rechnungen graphisch dargestellt.

Rogers *et al.* berechneten 1997 die Bildungsenthalpien von einigen C5-Kohlenwasserstoffen nach dem G2(MP2,SVP)-Verfahren^[73]. Sie erhielten für **46a** $\Delta H_f^{298} = 75.2$ kcal/mol. Die Differenz zur experimentellen Bildungsenthalpie von **18a** beträgt 8.7 kcal/mol und liegt damit in guter Übereinstimmung mit der hier gefundenen Energiedifferenz von 12.8 (± 1.8) kcal/mol^[74].

Das als π -Komplex stabilisierte Carben **51** und das Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-en **52** befinden sich mit 37.1 (± 1.4) kcal/mol bzw. 38.8 (± 1.2) kcal/mol energetisch in einem ähnlichen Bereich auf der Hyperfläche. **TS62**, der Übergangszustand zwischen **51** und **52**, liegt mit 55.9 (± 1.5) kcal/mol am höchsten über **18a**. Die Aktivierung für diese Umlagerung beträgt 18.4 (± 0.5) kcal/mol für die Hinreaktion und 17.1 (± 2.7) kcal/mol für die Rückreaktion. Man

erkennt hier einen relativ großen Unterschied in der Einschätzung der Stabilität von **52**. Die Abweichung der Aktivierungsenergien von **52** nach **TS62** zwischen B3PW91/6-311G(d,p) und CCSD(T) beträgt immerhin 5.4 kcal/mol.

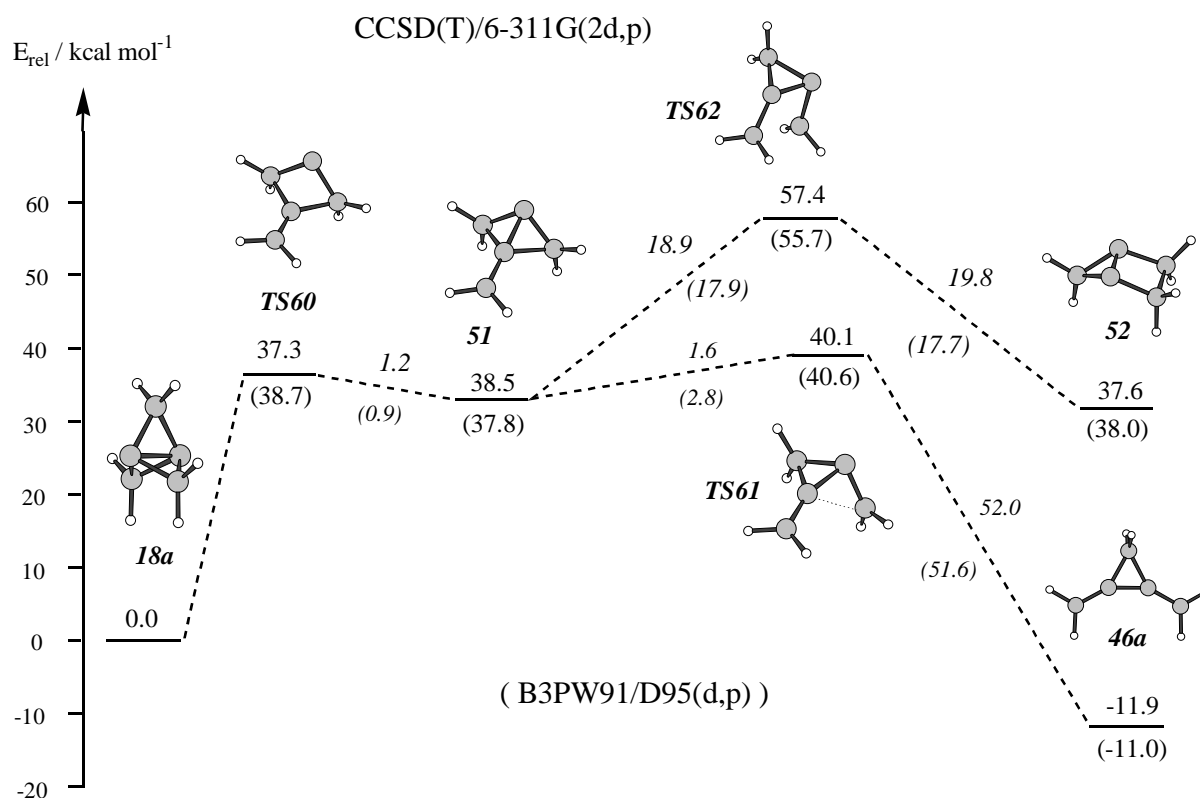


Abb. 12

Der Übergangszustand **TS60** ist bei den DFT-Verfahren etwa 36.8 (± 0.8) kcal/mol über **18a** und nur 1.3 kcal/mol bzw. 0.9 kcal/mol über **51**. Die Energie von **TS60** wird bei den CCSD(T)-Rechnungen niedriger als die von **51**, so daß es keine Barriere mehr zwischen **51** und **18a** gibt.

Ähnlich geringe Energiedifferenzen gibt es auch bei **TS61**. Die Differenz zu **18a** liegt hier bei 39.3 (± 1.3) kcal/mol. Die Barriere zwischen **51** und **46a** ist somit nur 1.6 kcal/mol bis 2.8 kcal/mol hoch. Die Hyperfläche ist in dem Bereich **TS60** - **51** - **TS61** relativ „flach“.

II.1.3.4 Diskussion

Wie aus der voran vorgestellten theoretischen Betrachtung hervorgeht, beginnt die thermische Isomerisierung von **18a** mit der Öffnung einer Seiten- und der Zentralbindung. Die aus diesem primären Schritt hervorgehende Spezies **51** ist ein dem Cyclobutyliden **58** ähnliches, „nichtklassisches“ Carben^{[68],[69]}. Die Hyperfläche ist, wie bereits oben erwähnt, in dem Bereich **TS60** - **51** - **TS61** relativ „flach“, so daß die Berechnung von **51** mit DFT und MP2 zu stationären Punkten führt, während mit QCISD für **51** kein Minimum lokalisiert werden konnte. Mit CCSD(T) besitzt **51** keine Aktivierungsbarriere zu **18a** und stellt deshalb wohl auch keinen stationären Punkt dar.

51 ist durch die zusätzliche Wechselwirkung der exocyclischen Doppelbindung mit dem Carbenzentrum gegenüber der Ringkontraktionsreaktion zum Dimethylenbicyclopropan **46a** wesentlich instabiler als **58**. Eventuell mögliche andere Reaktionswege wie die H-Wanderung zu **45a** oder die Bildung von **52** würden die starke allylartige Resonanz brechen und sind deshalb energetisch ungünstiger. Betrachtet man die Aktivierungsenergien der H-Wanderung in **58** oder die Aktivierungsenergie der Reaktion von **51** via **TS62** zu **52**, so betragen diese etwa 10 kcal/mol bzw. etwa 18 kcal/mol^[69]. Demgegenüber steht eine Aktivierung von nur etwa 2 kcal/mol für den zweiten Schritt der Gesamtreaktion, der Ringverengung von **51** zu **46a** via **TS61**. Der berechnete Energieaufwand von 39.3 (±1.3) kcal/mol für das Erreichen von **TS61** steht in sehr gutem Einklang mit der gemessenen E_A von 39.66 (±0.5) kcal/mol.

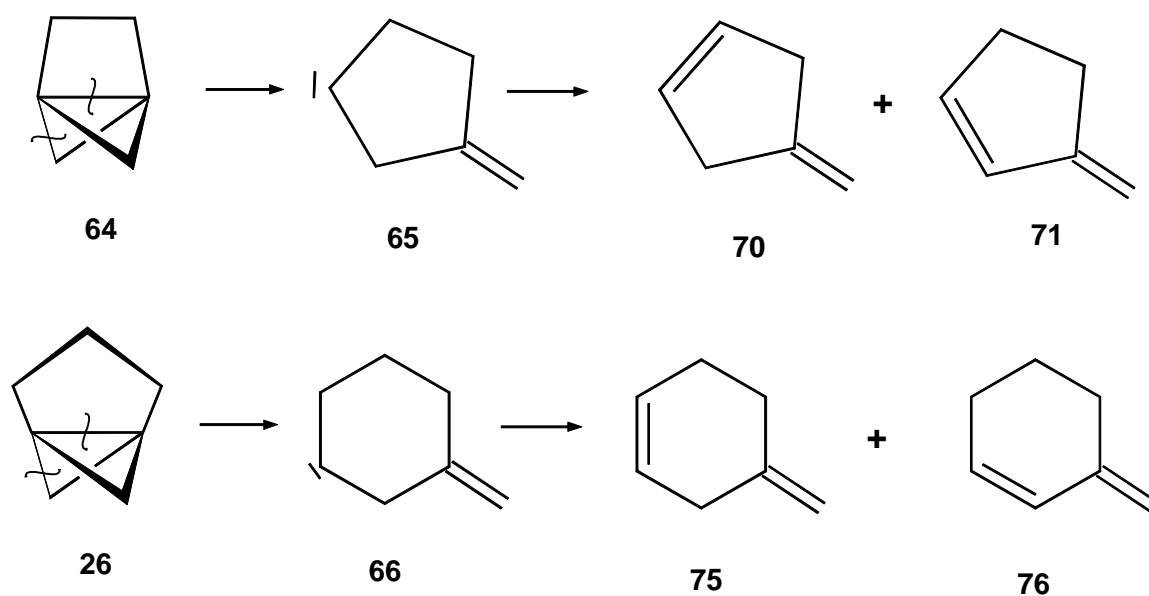
Die in Kapitel 1 erwähnte Vermutung von *Shevlin* und *McKee*, die thermische Ringöffnung von **18a** könne wegen der unmöglichen aber notwendigen Inversion einer der beiden Brückenköpfe nicht wie beim Bicyclo[1.1.0]butan **40a** unter Erhalt der Zentralbindung ablaufen, bestätigte sich^[31]. In Anbetracht der besonderen Eigenschaften der Hyperfläche im Bereich des Carbens werden auch die bereits erwähnten unterschiedlichen Ergebnisse von *Pierini et al.*^[49] und *Szeimies et al.*^[16] verständlich, die einerseits mit unzureichend elektronenkorrelierten Methoden und andererseits von einem freien, klassischen Carben ausgingen.

Gesamt gesehen kann man den Mechanismus der Isomerisierung von **18a** als eine stark asynchrone Reaktion bezeichnen, bei der die Zentralbindung von **18a** nicht, wie makroskopisch sichtbar ist, unverändert erhalten bleibt, sondern an der Reaktion beteiligt ist.

II.1.4 Theoretische Betrachtung zur Umlagerung des [2.1.1]Propellans **64** und des [3.1.1]Propellans **26**

II.1.4.1 Einführung

Die von *Fuchs* durchgeführte Pyrolyse des [3.1.1]Propellans **26** bei 380°C erbrachte die Produkte **75** und **76** in einem Verhältnis von 1:2^[21]. Beide Produkte lassen sich einfach durch das Auftreten des Carbens **66** mit anschließender 1,2-H-Wanderung erklären, wobei das thermodynamisch günstigere **76** bevorzugt gebildet wird.



Vom [2.1.1]Propellan **64** existieren wegen dessen hoher Polymerisationsneigung keine experimentellen Daten bezüglich seiner thermischen Reaktivität^[13].

Basierend auf den Erkenntnissen der Experimente von *Fuchs* und dem Mechanismus der Umlagerung des [1.1.1]Propellans **18a**, wurden die Umlagerungsreaktionen von **64** und **26** berechnet. Es wurde demnach davon ausgegangen, daß **64** und **26** einer Retro-Carben-Addition der Bicyclo[1.1.0]butan-Subeinheit unterliegen und dann die jeweils gebildeten Carbenintermediate **65** und **66** durch H-Wanderung zu den entsprechenden cyclischen Olefinen weiterreagieren.

Die Geometrien wurden mit Becke3LYP/6-31G(d) optimiert^[50] und die Energien durch Becke3LYP/6-311G(d,p)-*single point*-Rechnungen mit anschließender Nullpunktkorrektur bestimmt. Die Nullpunktsenergien wurden mit dem Faktor $F_{\text{skal.}} = 0.9804$ skaliert^{[56],[57],[59]}.

II.1.4.2 Ergebnisse

In den Abbildungen 13 und 14 sind die Becke3LYP/6-311G(d,p)- und relativen Energien der berechneten Umlagerungskaskaden von **64** und **26** gezeigt.

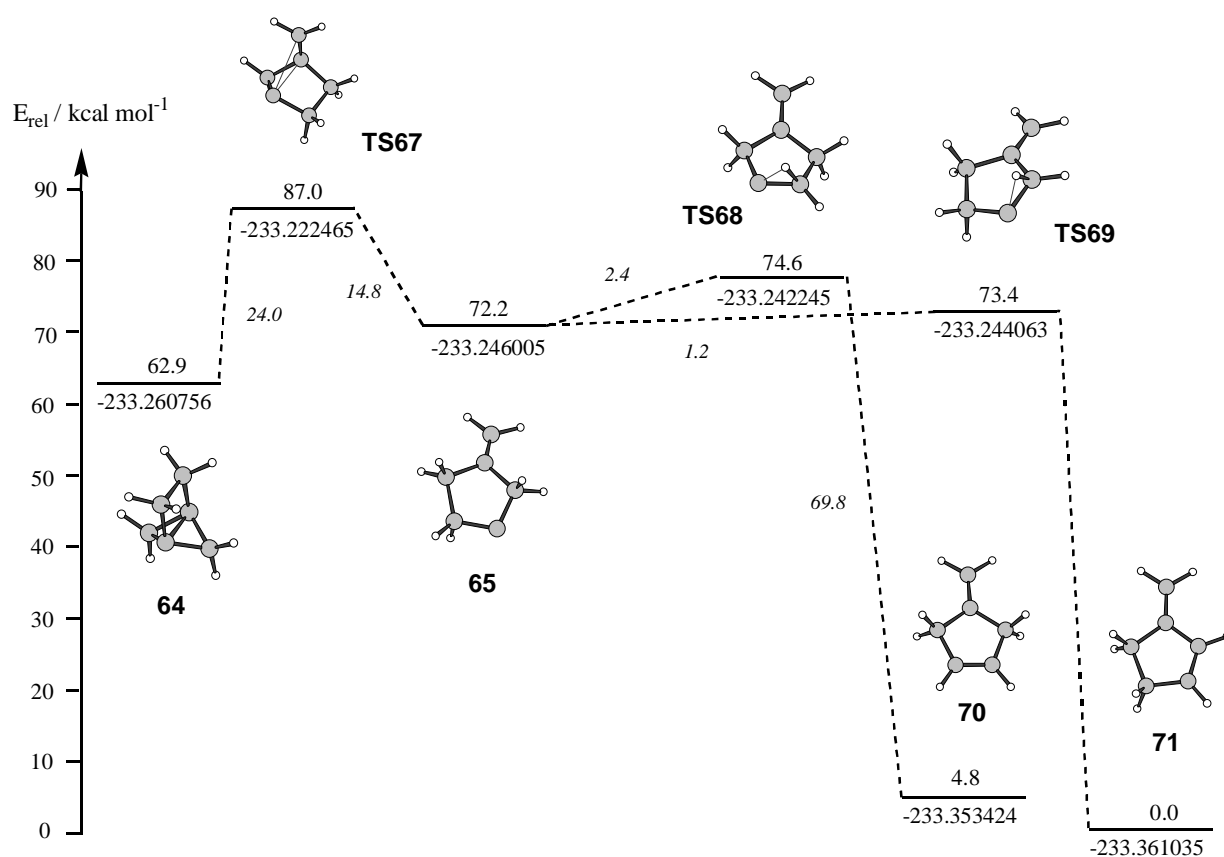


Abb. 13: Absolute und relative Energien der Umlagerung des [2.1.1]Propellans **64**

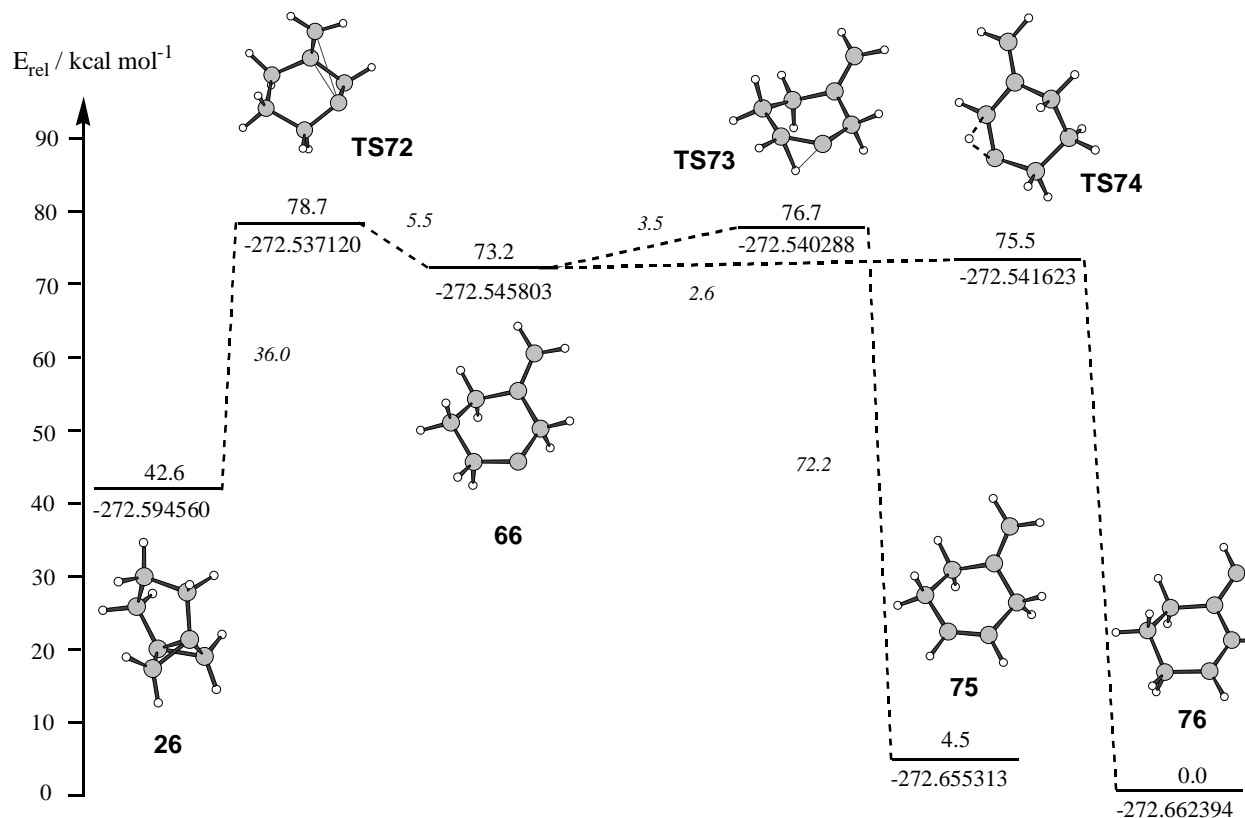
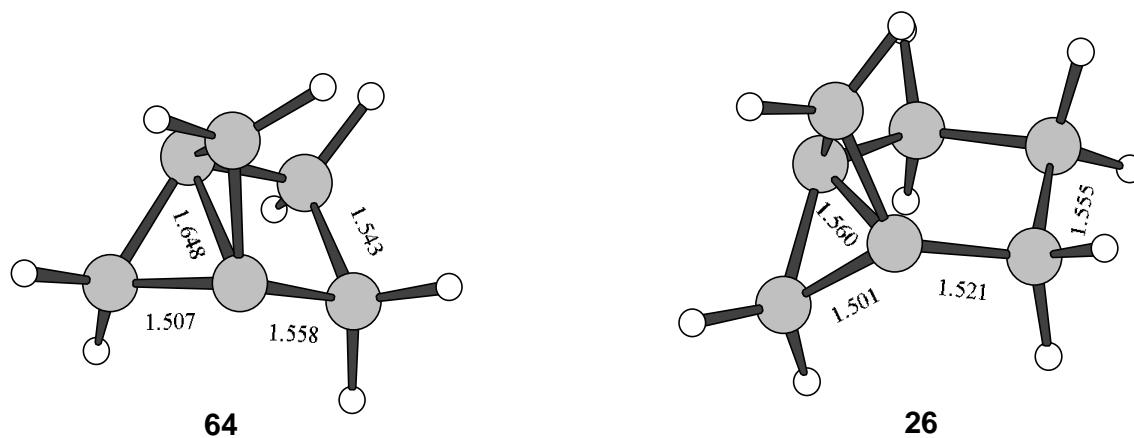
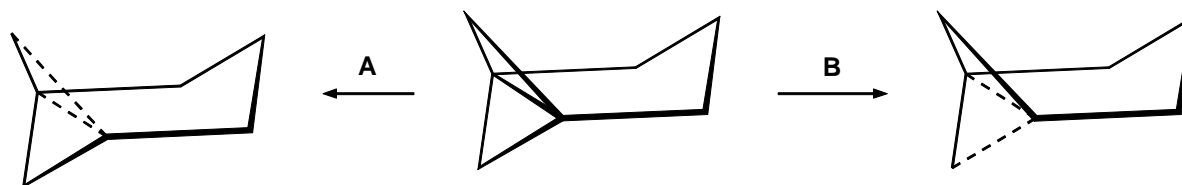


Abb. 14: Absolute und relative Energien der Umlagerung des [3.1.1]Propellans **26**

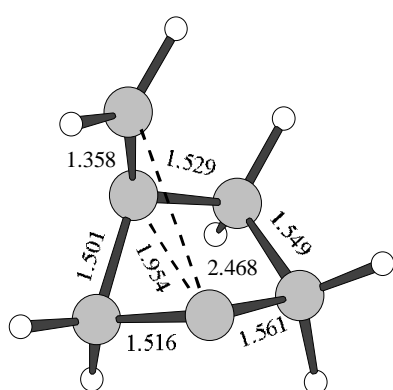
Das [2.1.1]Propellan **64** besitzt nach *Wibergs* Berechnungen eine Spannungsenergie von 106 kcal/mol, das [3.1.1]Propellan **26** hingegen ist mit 70 kcal/mol weit weniger gespannt^{[75],[76]}. Die größere Ringspannung wird beim Strukturvergleich in Form einer längeren Zentralbindung von **64** sichtbar.



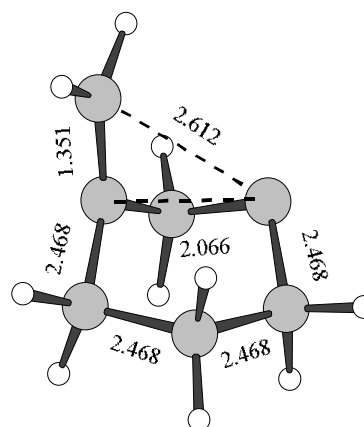
Die Aktivierung zum Erreichen des Übergangszustands beträgt für **26** 36.0 kcal/mol und nur 24.0 kcal/mol für **64**. Dies steht in gutem Einklang mit den experimentellen Ergebnissen von *Fuchs* und den Ergebnissen der Thermolyse des [1.1.1]Propellans **18a**. Die etwas niedrigere Aktivierungsenergie von **26** bedingt auch dessen nur um 50°C niedrigere Pyrolysetemperatur. Durch die Abwinkelung des Fünfrings gibt es bei **26** theoretisch zwei verschiedene Möglichkeiten der Ringöffnung: Zum einen die Öffnung der Seitenbindung, die auf der selben Seite wie die abgewinkelte CH₂-Gruppe im Fünfring liegt, unter Verbleib eines Sechsrings mit Sesselkonformation (**A**) und zum anderen die Öffnung der der CH₂-Gruppe gegenüberliegenden Seitenbindung unter Verbleib eines Sechsrings in Wannenkonformation (**B**).



Es konnte nur der Übergangszustand lokalisiert werden, bei dem der verbleibende Sechsring eine Sesselkonformation (**A**) einnimmt.



TS67

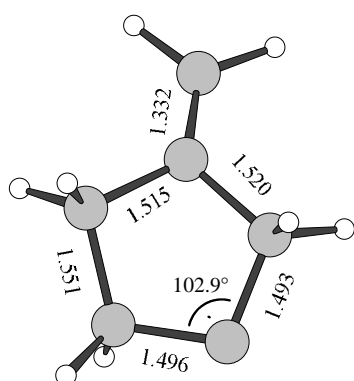
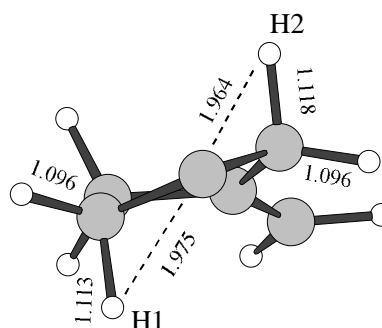


TS72

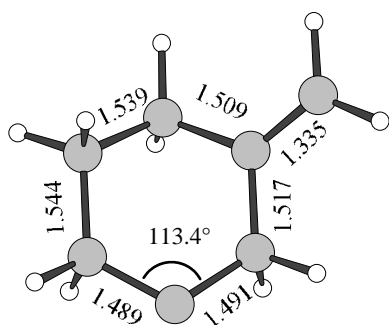
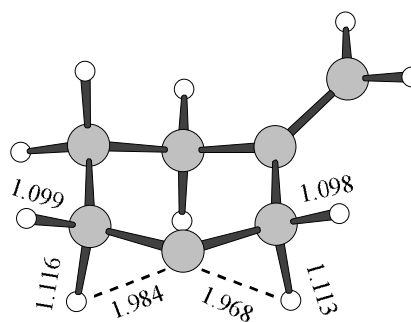
Die Übergangszustände der Ringöffnung von **64** und **26** zeichnen sich beide durch eine Verlängerung der Zentralbindung auf 1.954 Å bzw 2.066 Å aus, die Seitenbindungen sind

dabei mit 2.468 Å bzw. 2.612 Å bereits weit geöffnet. Die höhere Ringspannung von **64** macht sich auch bei den Energiedifferenzen zwischen den Übergangszuständen und den Carbenen bemerkbar. So ist die Differenz zwischen **TS67** und **65** mit 14.8 kcal/mol 2.7mal höher als die zwischen **TS72** und **66**.

Das Methylenecyclopentyliden **65** nimmt eine leicht gewinkelte Struktur ein. Das Carbenzentrum ist durch zwei gegenüberliegende, benachbarte Protonen hyperkonjugativ stabilisiert. Die Bindungslängen der Protonen H1 und H2 sind auf 1.113 Å bzw. 1.118 Å verlängert, beide Protonen haben mit 97.4° und 96.5° einen verkleinerten Winkel zum Carbenkohlenstoff.

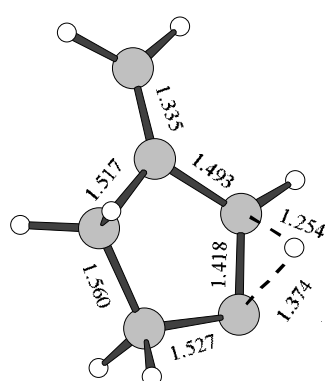
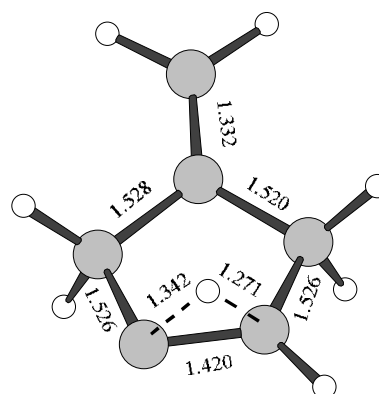
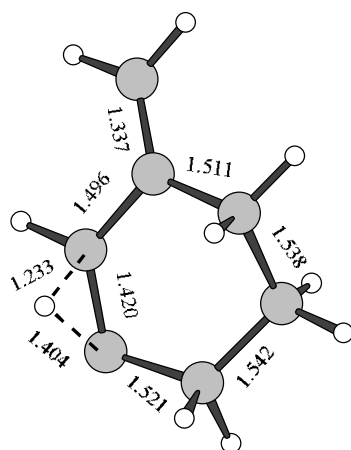
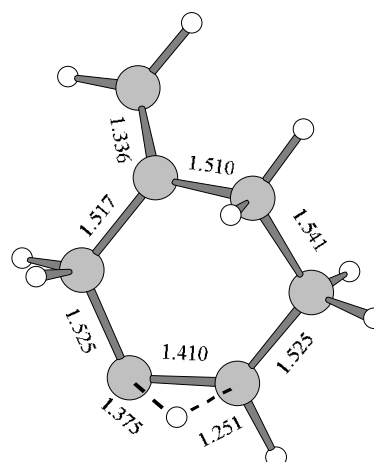
**65****65**

Das Carben **66** besitzt durch die Doppelbindung eine verzerrte Sesselkonformation. Diese benachteiligt eine hyperkonjugative Wechselwirkung eines axialen und eines äquatorialen Protons mit dem freien p-Orbital des Carbenkohlenstoffs, so daß hier zwei axiale Protonen von der gleichen Seite her mit dem p-Orbital wechselwirken.

**66****66**

Auch hier sind wie in **65** die Bindungen der Protonen verlängert und die Winkel zum Carben hin auf 98.3° (H1) bzw. 96.9° (H2) verkleinert.

Beide Carbenzentren besitzen wegen der Ringgröße und der Ringkonformationen nur die Hyperkonjugation mit den Protonen der benachbarten Kohlenstoffe, nicht aber mit C-C-Bindungen innerhalb der Ringe. Eine Ringverengungsreaktion, wie bei **47a**, muß dementsprechend über eine starke Ringdeformation zur Erreichung der erforderlichen Orbital-Überlappungen führen und ist deshalb energetisch gegenüber den H-Wanderungen ungünstiger.

**TS68****TS69****TS73****TS74**

Aus den hyperkonjugativen Wechselwirkungen der Protonen in den Carbenen ergeben sich durch weitere Verkleinerung der Winkel und Verlängerung der C-H-Bindungen die Übergangszustände **TS68**, **TS69**, **TS73** und **TS74**. Die Aktivierungsenergien liegen bei nur 1.2 kcal/mol bis 3.4 kcal/mol.

Die mit dem Bindungsbruch erfolgende Umhybridisierung der Kohlenstoffatome führt zu einer Planarisierung, wodurch bei **TS68** und **TS73** die Konjugation zur Doppelbindung bereits im Übergangszustand ausgebildet wird. Die Aktivierungsenergien sind deshalb um etwa 1 kcal/mol niedriger, so daß die thermodynamisch günstigeren, konjugierten Olefine **71** und **76** auch kinetisch bevorzugt gebildet werden.

Nach der *Boltzmann*-Verteilung ist aus dem energetischen Unterschied zwischen **TS73** und **TS74** von 0.9 kcal/mol ein Verhältnis der Produkte **75** und **76** von 2.0 : 1 bei 380°C zu erwarten und entspricht den experimentellen Ergebnissen^[21].

II.1.4.3 Fazit

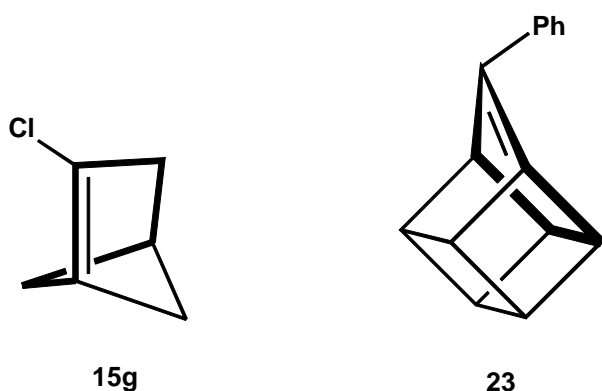
Die Berechnungen der Umlagerungen des [2.1.1]Propellans **64** und des [3.1.1]Propellans **26** zeigen, daß die gebildeten Carbenintermediate, anders als beim [1.1.1]Propellan **18a**, sehr leicht über niedrige Aktivierungsenergien durch H-Wanderung zu den entsprechenden cyclischen Olefinen abreagieren. Eine Ringverengungsreaktion wäre aufgrund der Ringgröße der cyclischen Carbene nur durch Ringdeformationen unter Aufwendung hoher Energiebeträge möglich.

Die Aktivierungsenergien für die Retro-Carben-Addition von **64** und **26** spiegeln ihre thermodynamische Stabilität wieder. So ist das [3.1.1]Propellan **26**, dem [1.1.1]Propellan **18a** ähnlich, eine bei Raumtemperatur in Lösung längere Zeit haltbare Substanz, während das [2.1.1]Propellan **26** bisher nur in Matrix isolierbar war oder durch Radikalreaktionen seiner überaus reaktiven Zentralbindung abgefangen wurde^[13].

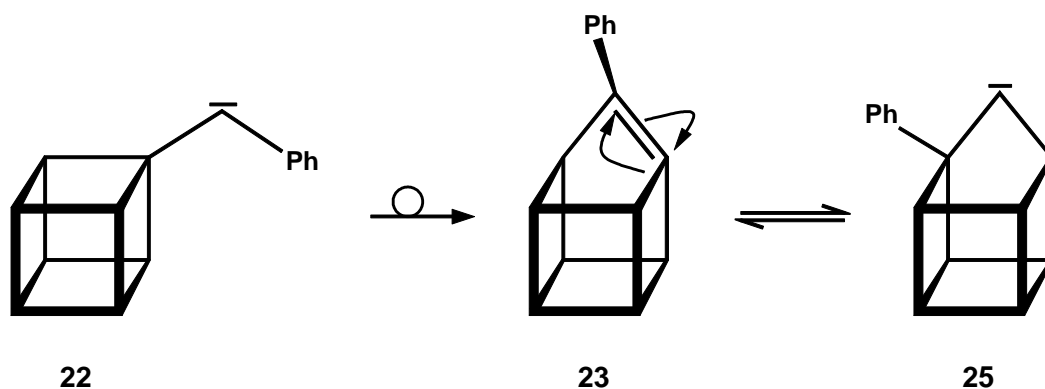
II.2 Umlagerung von Bicyclo[1.1.1]pentylcarbenen

II.2.1 Einführung

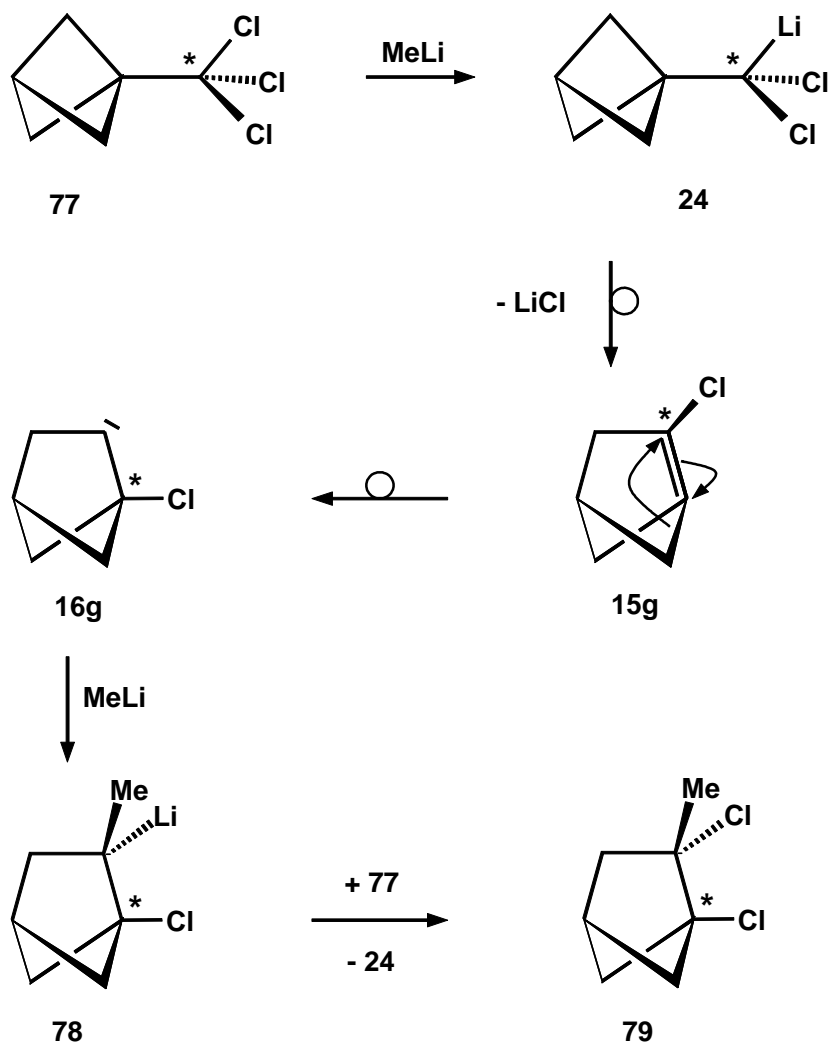
Die C-C-Insertion eines Cycloalkyl-Carbens führt zu einer Ringerweiterungsreaktion unter Bildung eines cyclischen Olefins. Befindet sich das Carben in α -Position des Brückenkopfes eines bicyclischen Systems, so erhält man nach der Ringerweiterung ein *Anti-Bredt*-Olefin^{[77],[78]}. Eine besondere Art solcher *Anti-Bredt*-Olefine stellen die bereits in Kapitel I erwähnten Verbindungen **15g** oder **23** dar, die ein *trans*-Cyclopenten-Strukturelement enthalten (die *trans*-Cyclopenten-Einheit ist jeweils hervorgehoben).



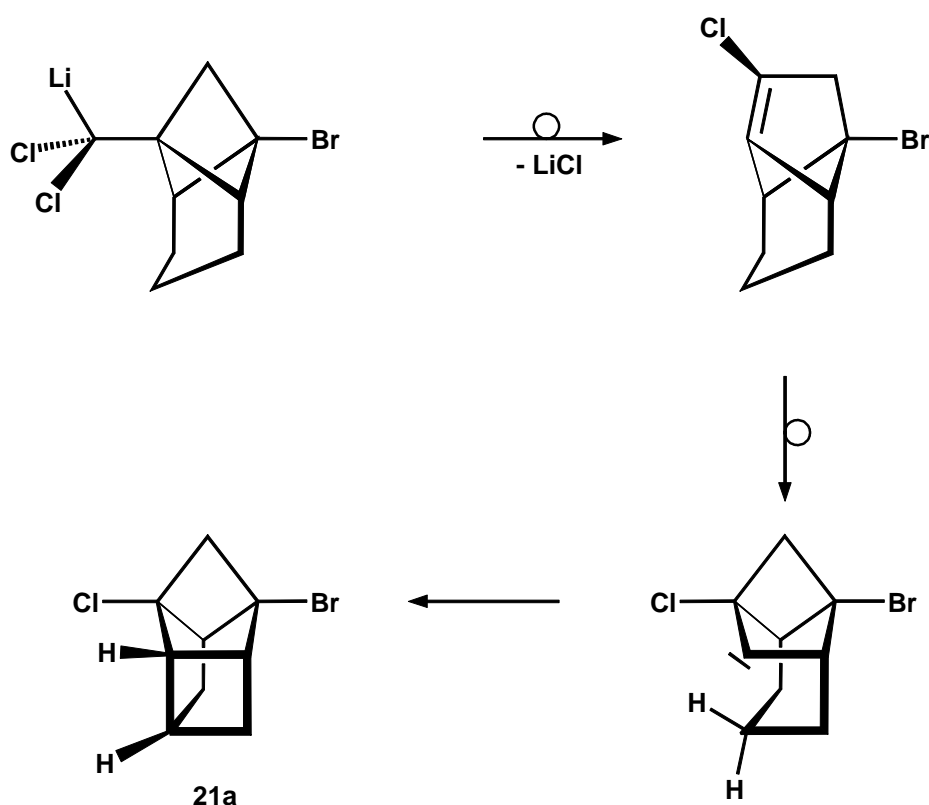
Eaton entdeckte erstmals, daß **23** eine weitere Gerüstumlagerung zum Homocubyliden **25** eingeht, *Chen* und *Jones* bestätigten seine Ergebnisse und fanden zudem ein Gleichgewicht zwischen **23** und **25**^{[19],[79]}.



Bunz setzte das 1-Trichlormethylbicyclo[1.1.1]pentan **77** mit einem Überschuß Methyllithium bei tiefer Temperatur um und erhielt das 1,2-Dichlor-2-methylbicyclo[2.1.1]hexan **79**^[20]. Die Vermutung, es handle sich hierbei ebenfalls um eine Ringerweiterung des Carbenoids **24** mit anschließender Gerüstumlagerung zum Carben **16g**, das durch überschüssiges Methyllithium abgefangen wurde, konnte von *Herpich* durch Isotopenmarkierung bewiesen werden^[20].

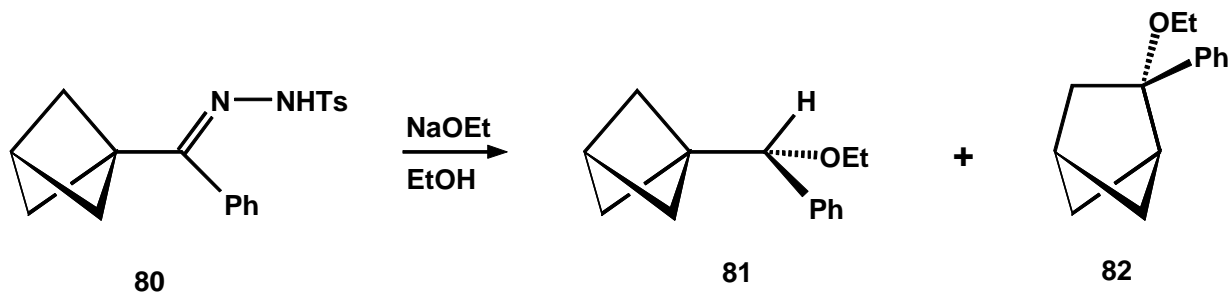


Weitere Untersuchungen zum Einfluß der Halogene am Carbenoidzentrum wie auch am gegenüberliegenden Brückenkopf des Bicyclo[1.1.1]pentan-Restes, des Lösungsmittels sowie der verwendeten Metallierungsreagenzien wurden von *Ströter* durchgeführt^[18]. Er konnte die Umlagerungskaskade ebenfalls auf das Tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octansystem übertragen und erhielt dabei unter anderem einen neuen Polycyclus, das Tetracyclo[4.3.0.0^{2,8}.0^{4,7}]nonan **21a**.



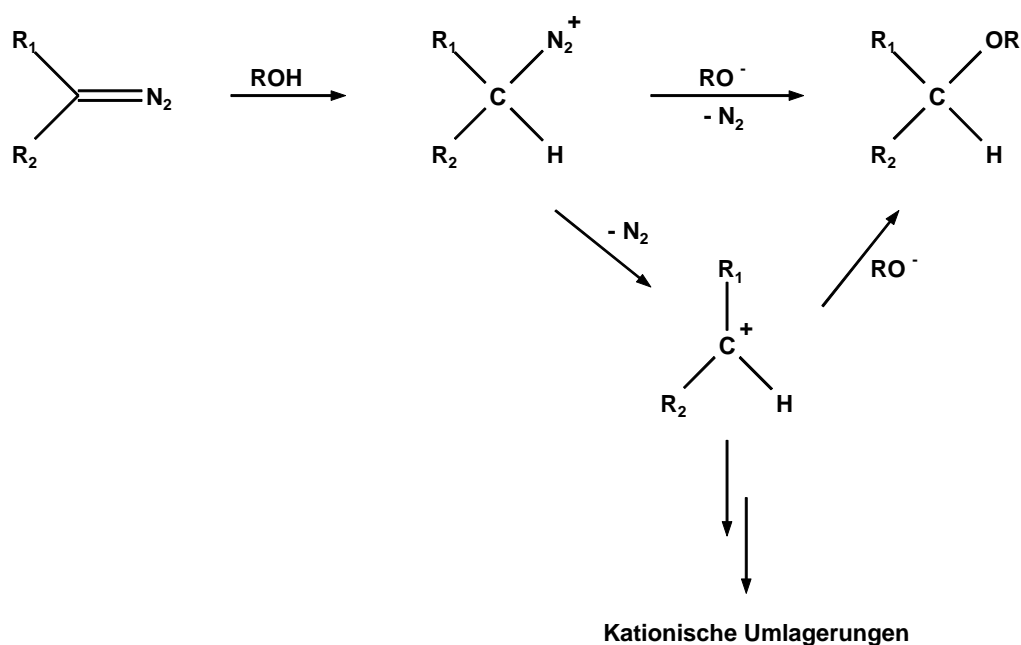
Die bisherigen Untersuchungen dieser Carben-Olefin-Carben-Umlagerung beschränkten sich auf Carbenoide. Bei deren starkem ambiphilen Verhalten ist eine intermediäre Bildung der „freien“ Carbene nicht gewährleistet, die Reaktionen könnten auch ionischer Natur sein.

Wiberg et al. setzten das Tosylhydrazon **80** mit Natriumethanolat in ethanolischer Lösung um und isolierten neben **81** auch das Abfangprodukt des Brückenkopfolefins **82**, nicht aber Produkte einer weiteren Gerüstumlagerung^[80].



Auch bei dieser Reaktionsführung ist das Auftreten „freier“ Carbene nicht gesichert, da nach Untersuchungen von *Kirmse et al.* Diazoverbindungen in protischen Lösungsmitteln wie

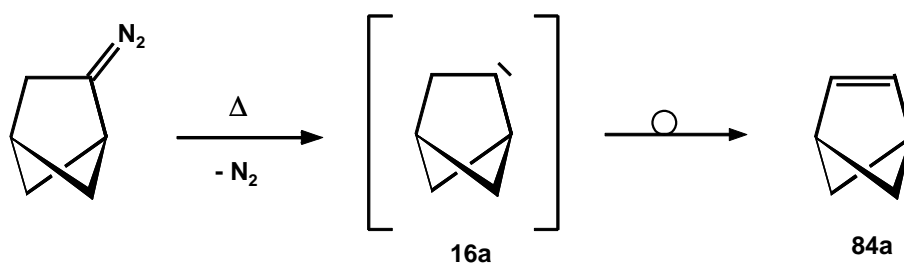
Ethanol noch vor ihrer Zersetzung zu Diazoniumionen protoniert werden können^[81]. Diese gehen nach Verlust des Stickstoffs typische Carbokation-Reaktionen ein.



Es bestand demnach Bedarf, diese Carben-Olefin-Carben-Umlagerung unter Bedingungen zu studieren, die zum einen die Einbringung verschiedener Substituenten am Carbenzentrum erlauben und zum anderen alle Faktoren ausschließen, die das Auftreten „freier“ Carbene einschränken könnten. Diese Bedingungen sollten durch Darstellung verschieden substituierter Bicyclo[1.1.1]pentyldiazomethane **83** und anschließender thermischer Zersetzung in der Gasphase realisiert werden.



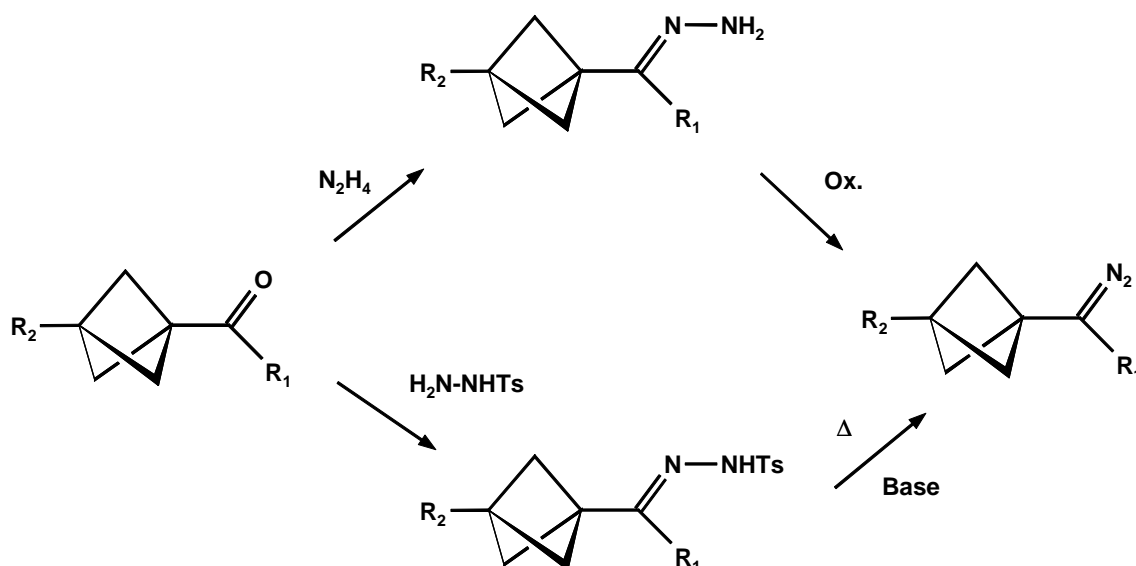
Die von *Bond* und *Scerbo* beschriebene H-Wanderung am Bicyclo[2.1.1]hexyliden **16a** zum Bicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en **84a** unter Pyrolysebedingungen gaben dabei Anlaß zur Hoffnung, auch hier die entsprechend substituierten Bicyclo[2.1.1]hex-2(3)-ene als einheitliche Produkte isolieren zu können^[14c].



Darüber hinaus sollte der Mechanismus der Reaktion mit allen Zwischenstufen und Übergangszuständen mit *ab initio*-Methoden berechnet werden. Aus den Resultaten sollten die Einflüsse der verschiedenen Substituenten und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten abgeschätzt werden, hochenergetische Zwischenstufen abzufangen.

II.2.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Eine der zahlreichen Arten der Darstellung von Diazoverbindungen ist die thermische Zersetzung der Salze von Tosylhydrazonen nach *Bamford* und *Stevens*, eine andere die Oxidation von Hydrazonen^[82].

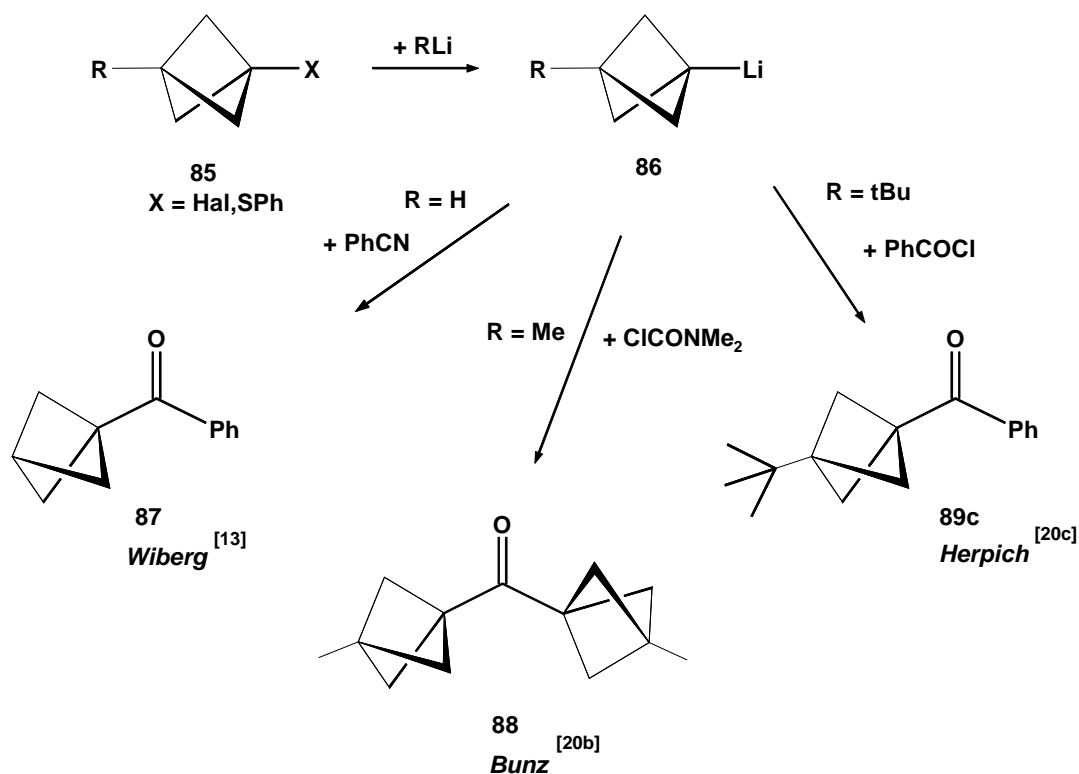


Beide Varianten sollten hier zum Einsatz kommen, da sich sowohl Hydrazone als auch Tosylhydrazone aus den entsprechenden Ketonen einfach und in guten Ausbeuten herstellen

lassen und somit zwei Alternativrouten zu den Zielverbindungen eingeschlagen werden konnten. Die Notwendigkeit zweier verschiedener Alternativen ergibt sich aus den Nachteilen der beiden Reaktionstypen. Zum einen sind nur wenige erfolgreiche Oxidationsreaktionen von Hydrazonen mit sperrigen Resten bekannt, zum anderen lassen sich schwerflüchtige Diazoverbindungen bei der thermischen *Bamford-Stevens*-Reaktion oftmals nicht isolieren, sondern verlieren durch die hohen Reaktionstemperaturen sofort Stickstoff.

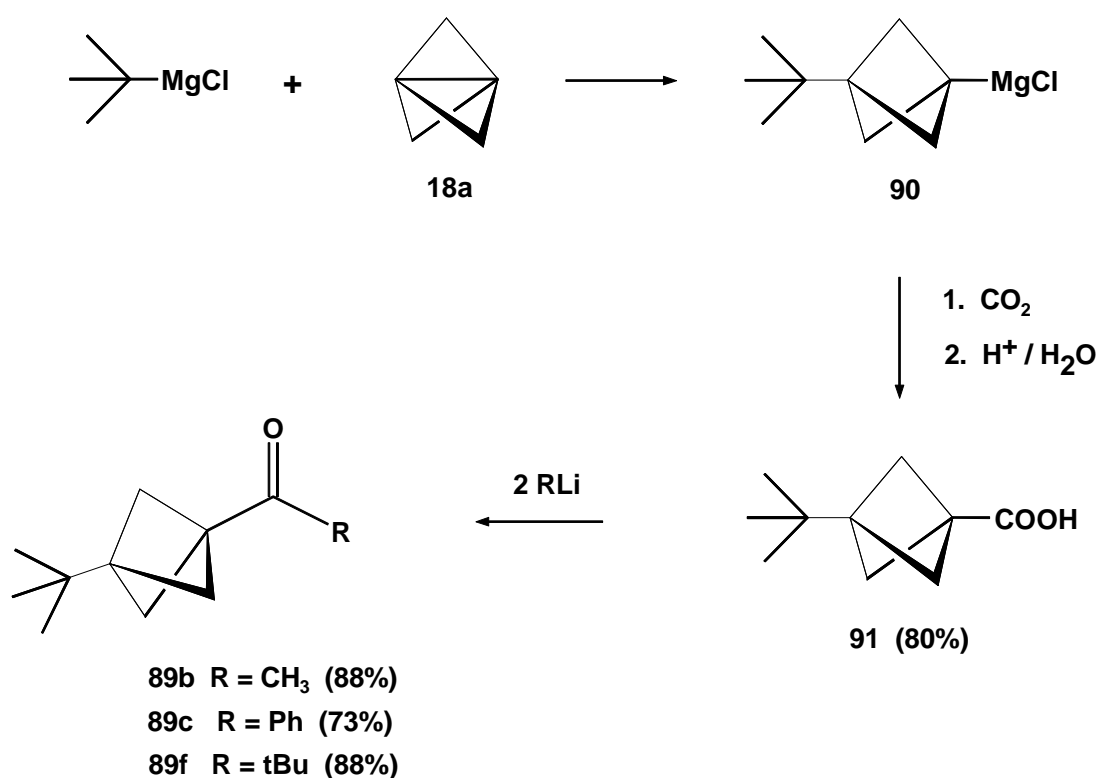
II.2.2.1 Synthese 3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-substituierter Ketone

Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylalkyl- und -phenylketone wurden bereits von *Wiberg*, sowie von *Bunz* und von *Herpich* synthetisiert. Die Strategien aller basierten dabei auf der Erzeugung der Lithiumverbindung und anschließender Reaktion mit Säurechloriden oder Nitrilen.

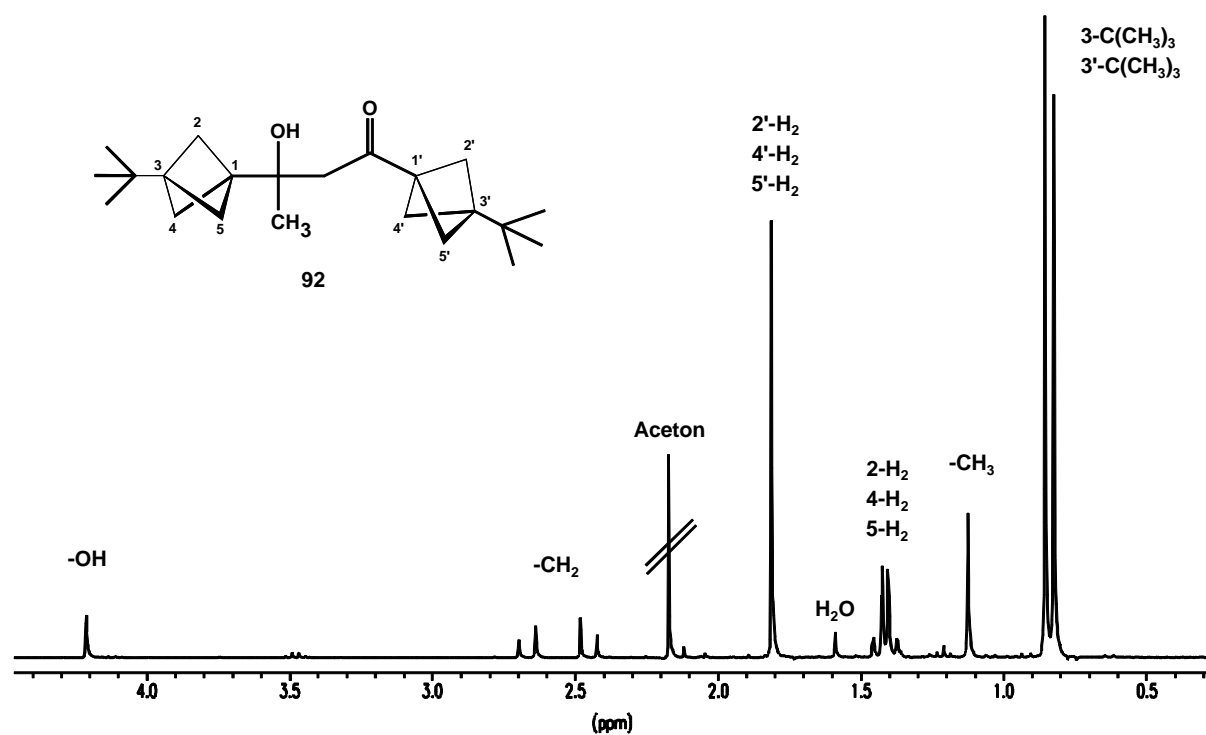
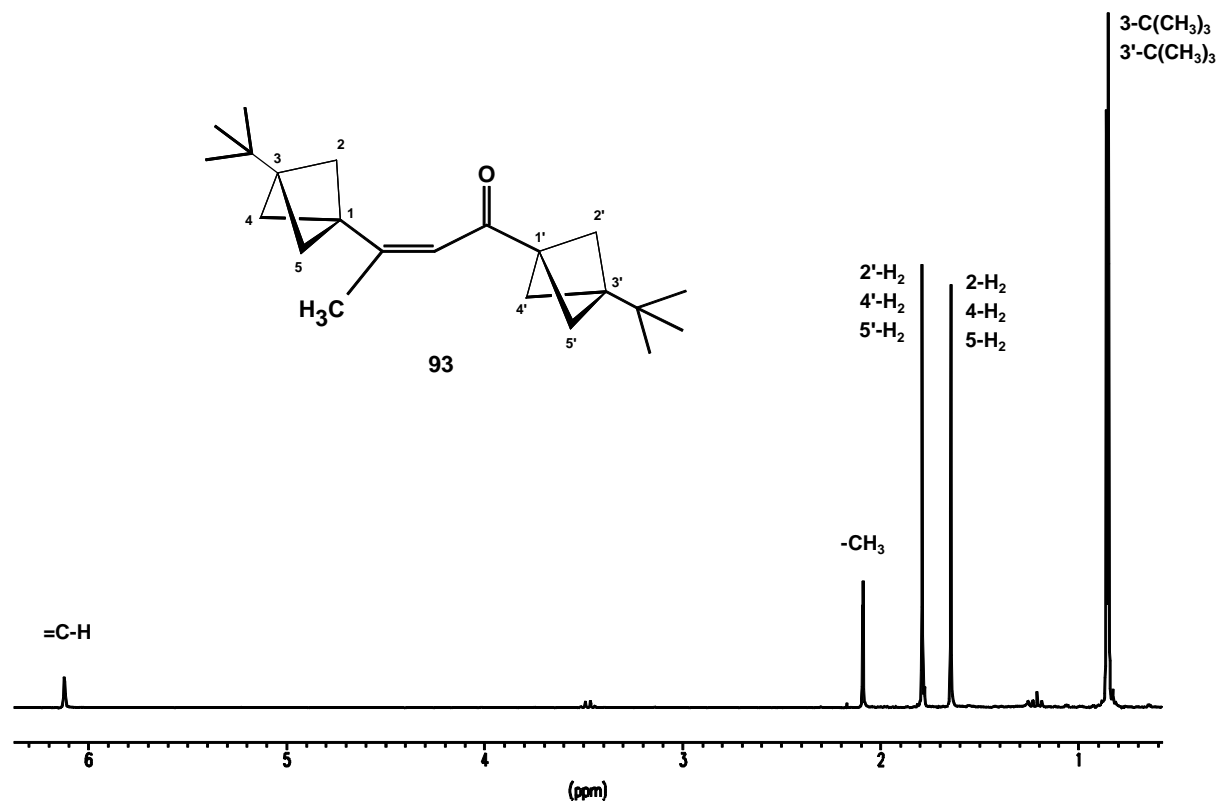


Der große Nachteil dieses Synthesewegs sind die Vorstufen **85**, die zum einen nur in mäßigen Ausbeuten herstellbar und zum anderen sehr schlecht lagerfähig sind, da sie leicht ionisch zu den entsprechenden Methylencyclobutanen umlagern^[20b].

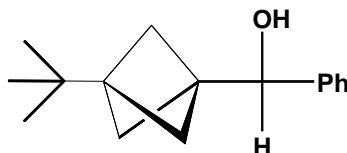
Zur Synthese der Ketone wurde deshalb die von *Godt*, *Sanktjohannser* und *Guffler* optimierte Additionsreaktion von Alkylmagnesiumhalogeniden an das [1.1.1]Propellan **18a** genutzt^[83]. So liefert die Addition von *tert*-Butylmagnesiumchlorid an **18a** während einer zweitägigen Reaktionszeit nahezu quantitativ das 3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-ylmagnesiumchlorid **90**.



90 wurde anschließend als universelles Edukt auf verschiedene Weisen weiter verwendet. Die Reaktion mit Kohlendioxid führte zur Carbonsäure **91**, die anschließend mit Methyl-, *tert*-Butyl- und Phenyllithium zu den Ketonen **89b**, **89c** und **89f** umgesetzt wurde. Die Reaktion von **91** mit Methyllithium brachte bei mehreren Ansätzen die Verbindungen **92** und **93** als Nebenprodukte in geringen Ausbeuten.

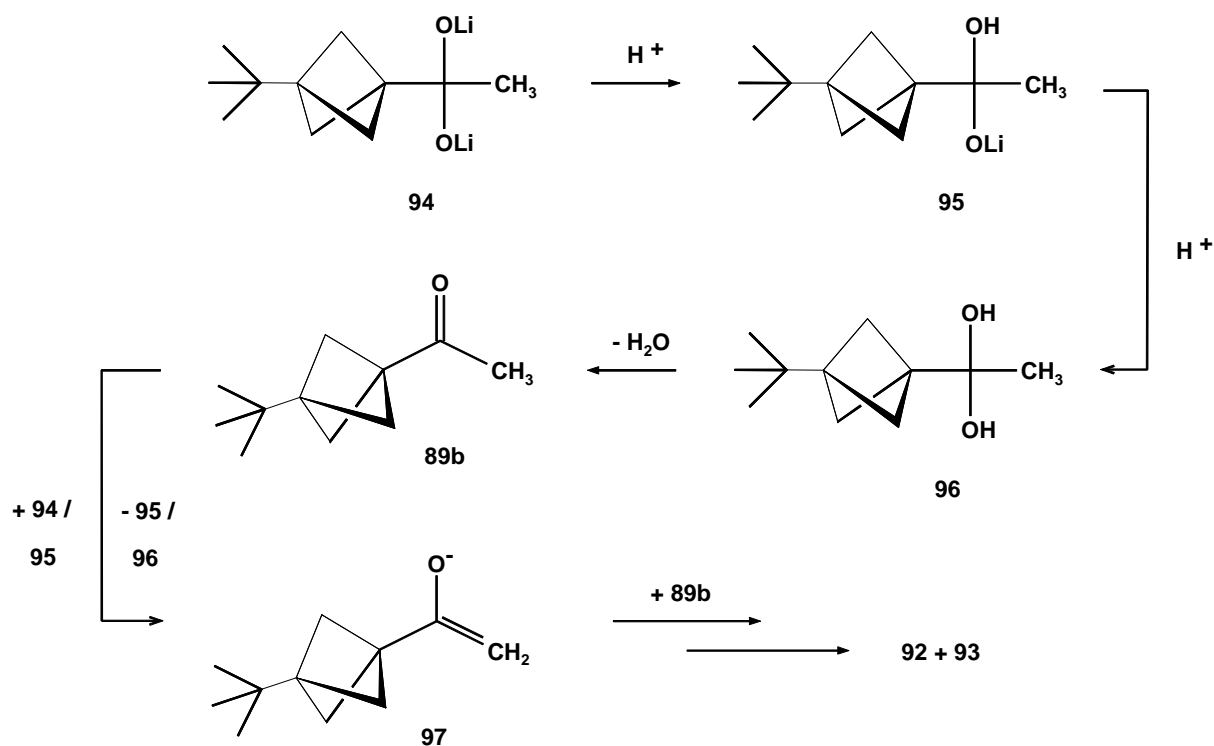
Abb. 15: ^1H -NMR Spektrum von **92**Abb. 16: ^1H -NMR Spektrum von **93**

Das in Abbildung 15 gezeigte ^1H -NMR Spektrum von **92** weist eine Besonderheit auf. Bedingt durch das Chiralitätszentrum in α -Stellung des einen Bicyclo[1.1.1]pentylkäfigs sind dessen Protonen nicht mehr äquivalent und es kommt zur Aufspaltung eines AA'A''BB'B''-Spinsystems. Ein ähnliches Spektrum zeigt auch das von *Herpich* dargestellte (3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)phenylcarbinol ^[20c].

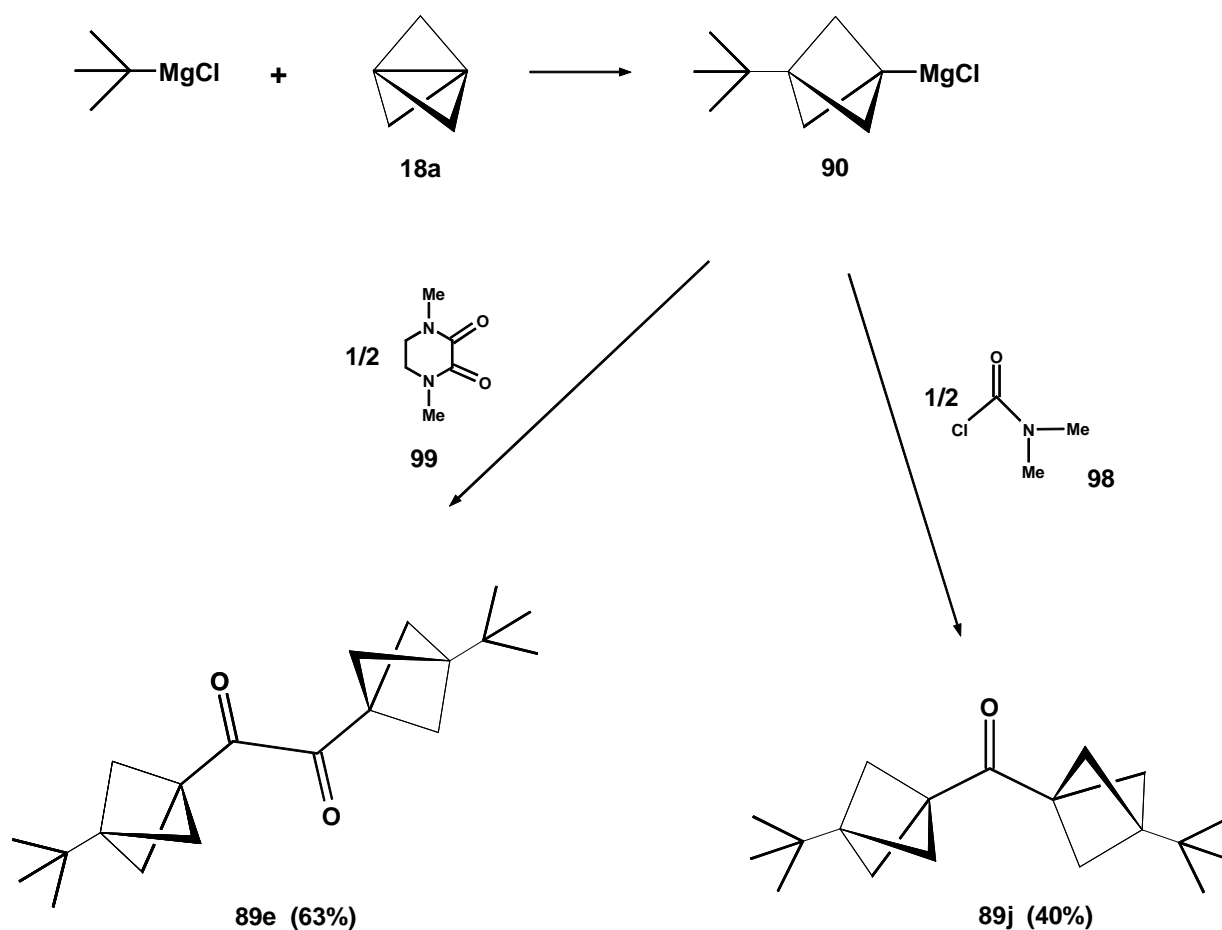


Wie sich herausstellte, entstehen **92** und **93**, die Produkte einer Aldoladdition bzw. Aldolkondensation, bei der Hydrolyse, wenn die Zugabe der verdünnten Salzsäure zu langsam erfolgt. Nach einer nur partiellen Hydrolyse könnte dabei entstandenes **89b** durch die sich noch in der Lösung befindlichen Anionen **94** oder **95** deprotoniert und somit die Aldol-Reaktion initiiert werden.

92 und **93** wurden zur Strukturaufklärung in größerem Maßstab jeweils ausgehend von **89b** durch Reaktion mit Base in Ausbeuten von 53 % und 43 % dargestellt.

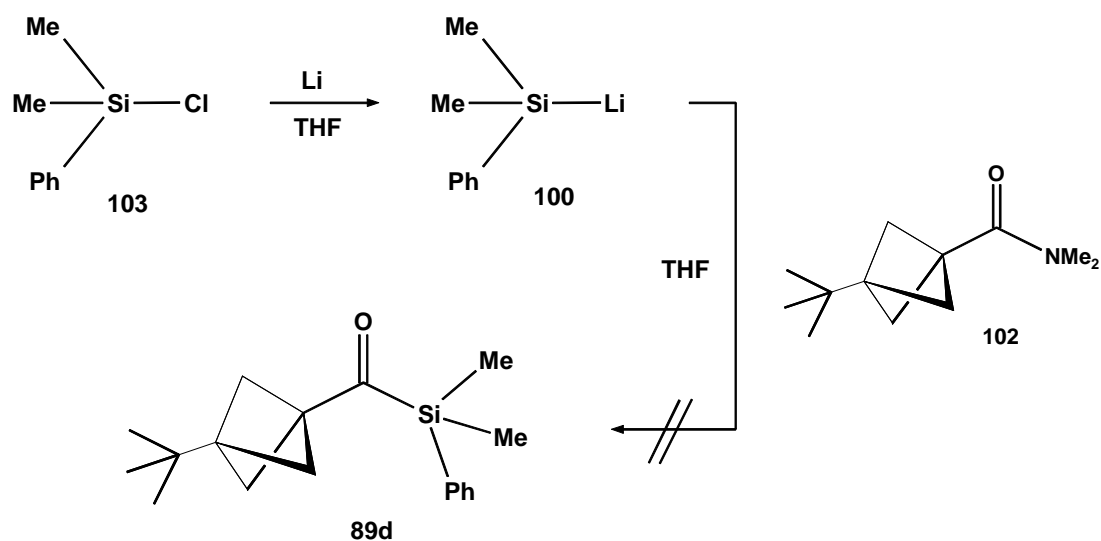


Durch Umsetzen von **90** mit N,N-Dimethylcarbamoylchlorid **98** im Verhältnis 2:1 erhielt man das Bis(3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)keton **89j**. Nach dem gleichen Prinzip konnte auch durch Reaktion von 2 Äquivalenten **90** mit N,N'-Dimethylpiperazin-2,3-dion **99** das Bis(3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethandion **89e** synthetisiert werden.



Die Synthese des 3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl(dimethylphenylsilyl)ketons **89d** sollte durch Reaktion von Dimethylphenylsilyllithium **100** mit dem Amid **102** realisiert werden. Zunächst wurde dazu **90** mit einem Äquivalent **98** zum 3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-N,N-dimethylamid **102** in 89 %iger Ausbeute umgesetzt.



Nach der von *Fleming et al.* beschriebenen Methode der Metallierung von Dimethylphenylchlorsilan **103** mit Lithiumspänen wurde **100** in THF bei tiefer Temperatur erzeugt und anschließend mit **102** zur Reaktion gebracht^[84].



Die spektroskopische Untersuchung des Rohprodukts ergab neben dem Edukt **102** ausschließlich Tetramethyldiphenyldisiloxan. Selbst nach mehrmaligem Entgasen des Lösungsmittels und peinlich genauem Arbeiten unter Argon konnte kein Produkt **89d** erhalten werden.

In Tabelle 14 sind die Ausbeuten der synthetisierten Ketone **89** im Überblick gezeigt.

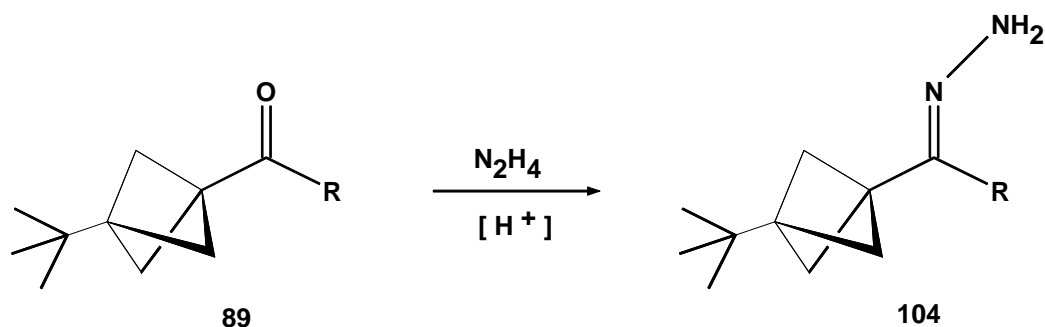
Tab. 14: Ausbeutenübersicht der dargestellten Ketone **89**

Produkt	R	Ausbeute [%]
89b	-CH ₃	88 ^a
89c	-Ph	73 ^a
89d	-SiMe ₂ Ph	0
89e		63 ^b
89f	-tBu	88 ^a
89j		40 ^b

a) Ausbeuten bezogen auf **91**. b) Ausbeuten bezogen auf eingesetzte Acylkomponente

II.2.2.2 Synthese der Hydrazone 104

Die Ketone **89** wurden mit einem Überschuß Hydrazinhydrat und einer katalytischen Menge Schwefelsäure zu den Hydrazonen **104** in meist guten Ausbeuten umgesetzt, wie Tabelle 15 zu entnehmen ist.

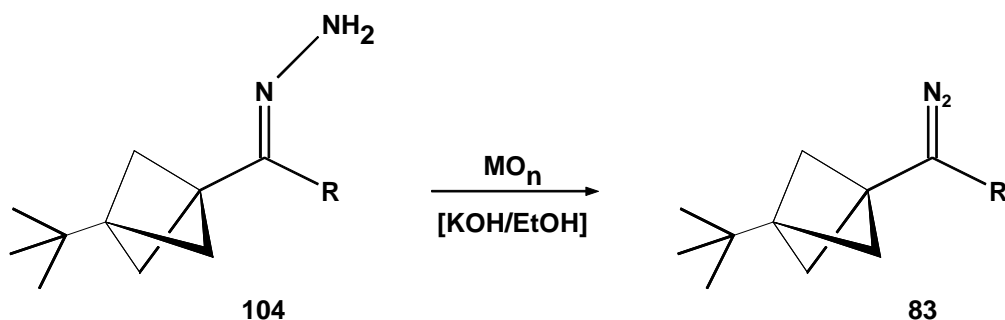


Tab. 15: Ausbeutenübersicht der dargestellten Hydrazone

Edukt	Produkt	R	Ausbeute [%]
89b	104b	-CH ₃	64
89c	104c	-Ph	0
89f	104f	-tBu	69
89j	104j		69

Herpich scheiterte bereits bei dem Versuch, **89c** mit Hydrazinhydrat zu **104c** umzusetzen^[20c]. Er konnte zwar **104c** spektroskopisch nachweisen, die erhaltenen Mengen waren jedoch extrem gering und es gelang ihm nicht **104c** zu isolieren. Da *Herpich* bei seinen Versuchen ohne Katalyse arbeitete, wurden hier katalytische Mengen Schwefelsäure zugesetzt. Bei allen Ansätzen unter Variation der Konzentration der Säure und der Reaktionstemperatur konnte jedoch nur Material erhalten werden, dessen spektroskopische Untersuchung keine Anzeichen mehr auf die Existenz des Bicyclo[1.1.1]pentan-Käfigs ergab.

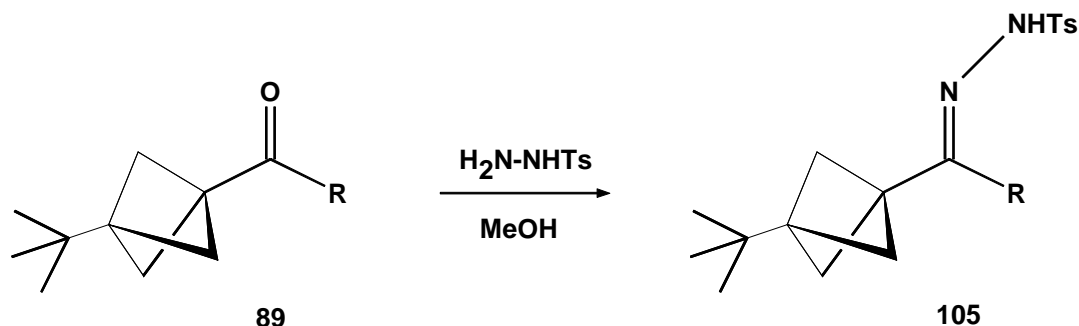
II.2.2.3 Oxidation der Hydrazone 104




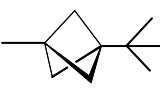
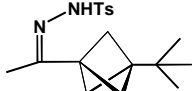
Alle Versuche, die in II.2.2.2 erhaltenen Hydrazone **89b**, **89f**, und **89j** zu den entsprechenden Diazverbindungen **83** zu oxidieren, scheiterten. Dabei wurden verschiedene Oxidationsmittel wie AgO, HgO oder MnO₂ unter Zusatz katalytischer Mengen ethanolischer KOH-Lösung verwendet. Vermutlich sind die Substituenten R zu groß für eine effektive Koordination an die Metalloxidoberfläche. Ein Blick in die Literatur zeigt, daß die Oxidation solcher Hydrazone zu den Diazoverbindungen meist mit Aryl- oder mit Alkylsubstituenten bis zur maximalen Größe des Isopropyl-Restes gelang^[85]. Es wurden darum keine weiteren Versuche mehr unternommen, die Diazomethane **83** aus den Hydrazonen darzustellen.

II.2.2.4 Darstellung der Tosylhydrazone 105

Die Synthese der Tosylhydrazone **105** erfolgte durch Reaktion der Ketone **89** mit Tosylhydrazin in methanolischer Lösung.



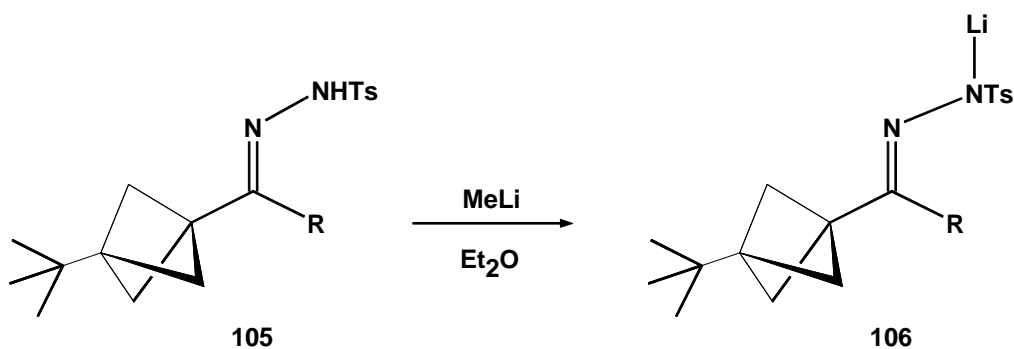
Tab. 16: Ausbeutenübersicht der dargestellten Tosylhydrazone

Edukt	Produkt	R	Ausbeute [%]
89b	105b	-CH ₃	48
89c	105c	-Ph	72
89f	105f	-tBu	62
89e	105e		50
89j	105j		70
89e	105k		53

Im Falle von **89c** gelang hier die Überführung in das Tosylhydrazone **105c** ohne Probleme.

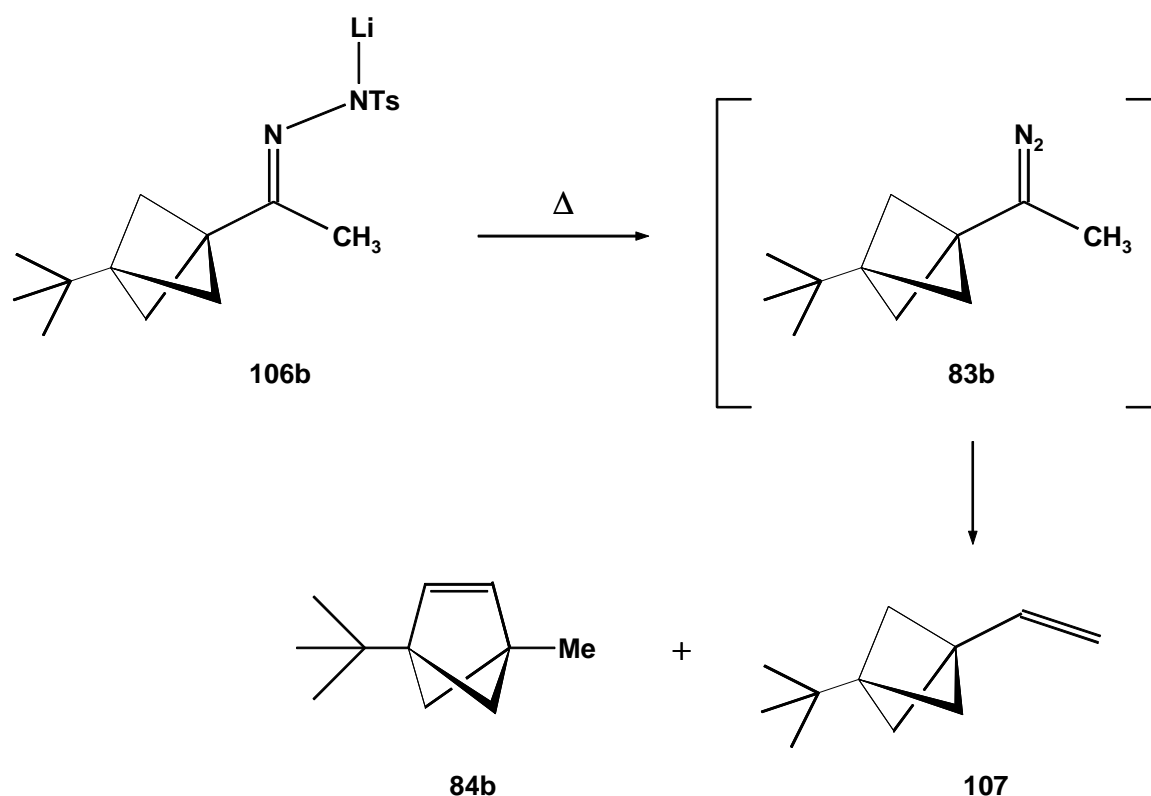
II.2.2.5 Gasphasenpyrolysen

Die Bedingungen der Gasphasenpyrolysen der Lithiumsalze **106** wurden so gewählt, daß ein Abfangen der Diazoverbindungen **83** möglich sein sollte. Nach der Deprotonierung von **105** mit Methyllithium wurde das Salz **106** lösungsmittelfrei im Hochvakuum bei Drücken kleiner $4 \cdot 10^{-5}$ Torr und Ölbadtemperaturen von 100°C bis 130°C pyrolysiert und die leichter flüchtigen Produkte in einer Kühlfalle aufgefangen.



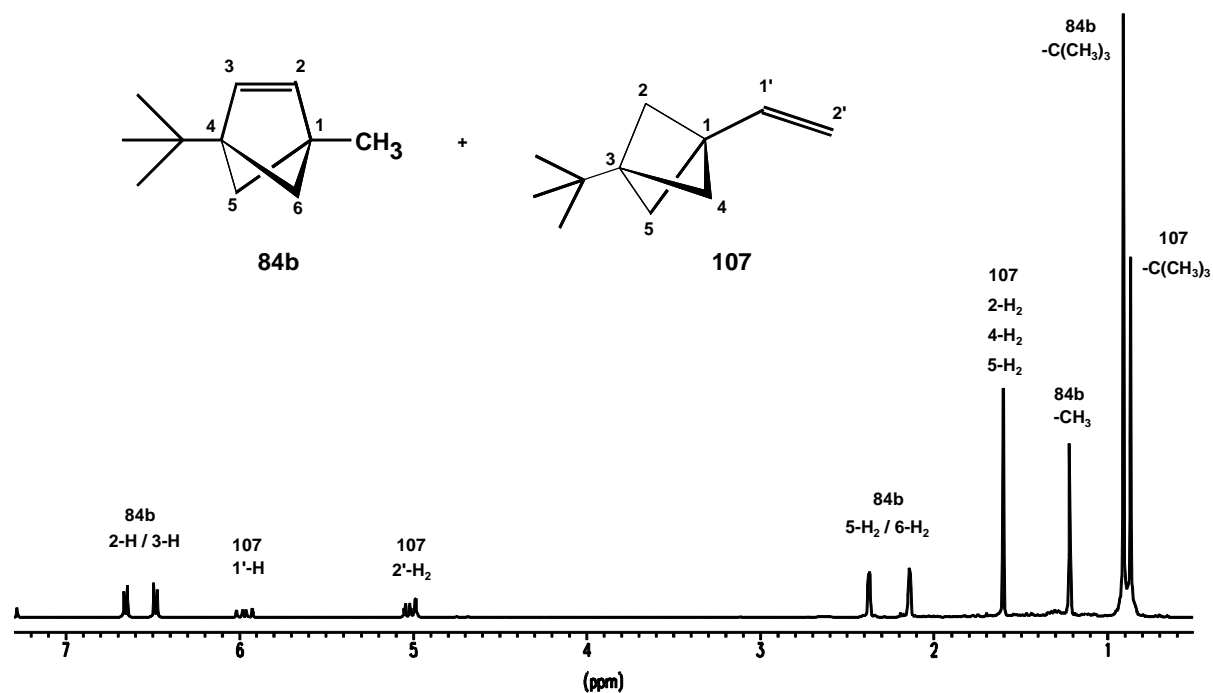
II.2.2.5.1 Pyrolyse von **106b**

Die Pyrolyse von **106b** bei 100°C ergab in einer Gesamtausbeute von 33 % ein Gemisch der Verbindungen **84b** und **107** im Verhältnis 2 : 1, das sich nicht mehr weiter auftrennen ließ. Das Gemisch enthielt allerdings keinerlei Spuren der erhofften Diazoverbindung **83b**. Das Edukt färbte sich zwar beim Aufheizen kurzzeitig intensiv gelb, ein Indiz auf das mögliches Vorhandensein von **83b**, doch auch durch Abbrechen der Reaktion in diesem Stadium und Versuche, vermeintlich vorhandenes **83b** durch Lösen in Pentan von **106b** abzutrennen, führten nicht zum Erfolg.

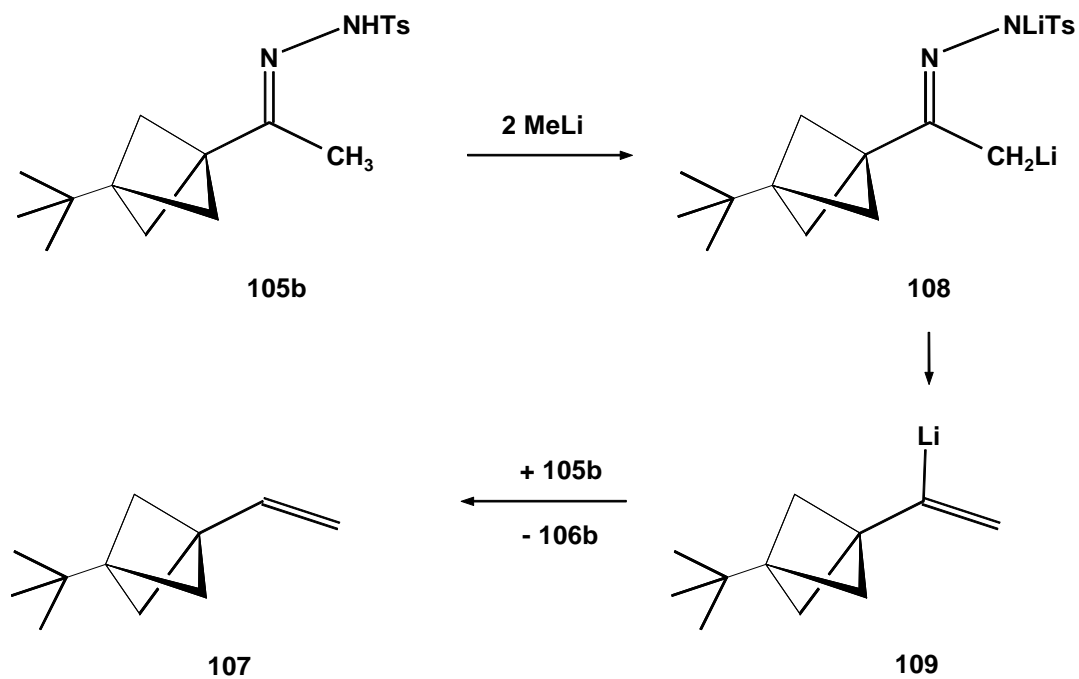


Die Bildung des 1-*tert*-Butyl-4-methylbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-ens **84b** erfüllt die eingangs des Kapitels erwähnte Hoffnung, ein gebildetes Bicyclo[2.1.1]hexyliden-Intermediat könnte sich durch H-Wanderung stabilisieren und isolierbar sein.

Die Bildung des Produkts **107** kann durch eine H-Wanderung aus der Methylgruppe zum Carbenzentrum erklärt werden, die in Konkurrenz zur Insertion in den Käfig abläuft.

Abb. 16: ¹H-NMR Spektrum des Gemisches von **84b** und **107**

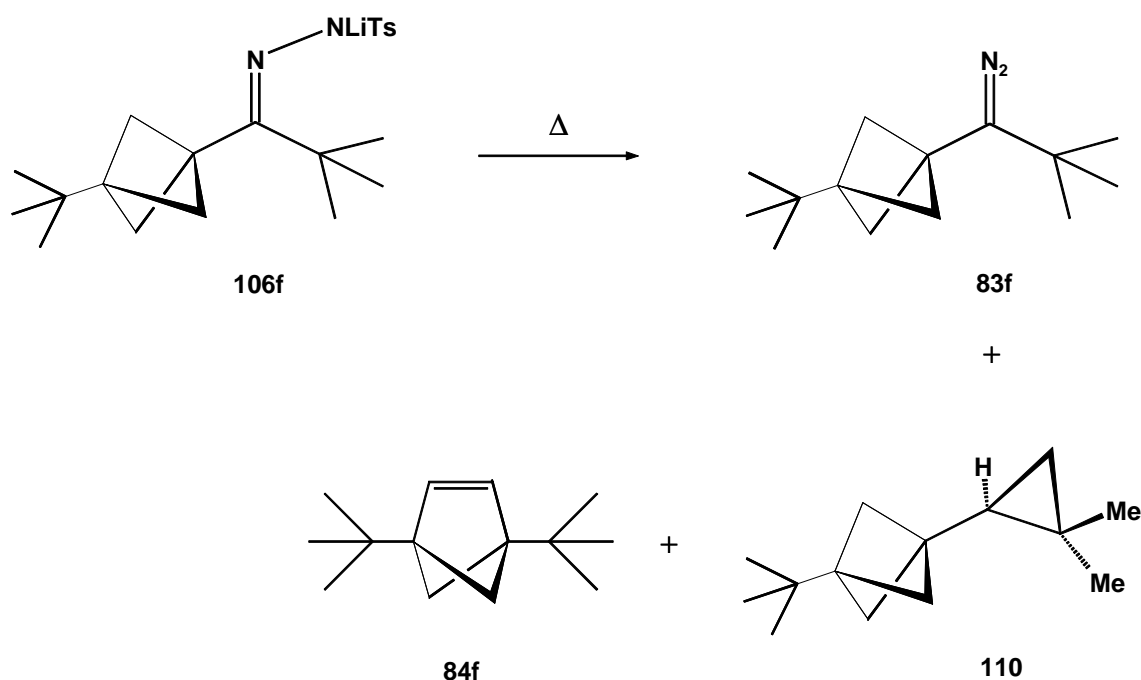
Möglich jedoch ist auch, daß bei der Deprotonierung von **105b** Methyllithium zu schnell zugegeben wurde, so daß teilweise eine zweifache Deprotonierung erfolgte.



Nach Verlust von Lithiumtoluolsulfinat und Stickstoff im Sinne einer *Shapiro*-Reaktion und anschließender Protonierung durch noch vorhandenes **105b**, könnte **107** schon vor der Pyrolyse entstanden sein. Die gezielte Synthese von **107** mittels *Shapiro*-Reaktion wurde bereits von *Kühn* beschrieben^[86]. In Kapitel II.2.2.6.4 wird noch einmal auf die Frage dieser Konkurrenzreaktionen mit theoretischen Methoden eingegangen.

II.2.2.5.2 Pyrolyse von 106f

Bei der Pyrolyse von **106f** wurde nach dem gleichen Verfahren wie bei **106b** vorgegangen. Man erhielt bei Temperaturen von 130°C ein Gemisch der Verbindungen **84f**, **110** und des intensiv orange gefärbten **83f**.



Durch erneute Kurzwegdestillation im Hochvakuum bei Raumtemperatur wurde anschließend versucht, die leichter flüchtigen Produkte **84f** und **110** von **83f** abzutrennen. **83f** zersetzte sich aber im reinen Zustand innerhalb weniger Minuten bei Temperaturen oberhalb -78°C zu polymeren Material. So konnte die spektroskopische Analyse von **83f** nur im Gemisch mit den anderen Produkten durchgeführt werden.

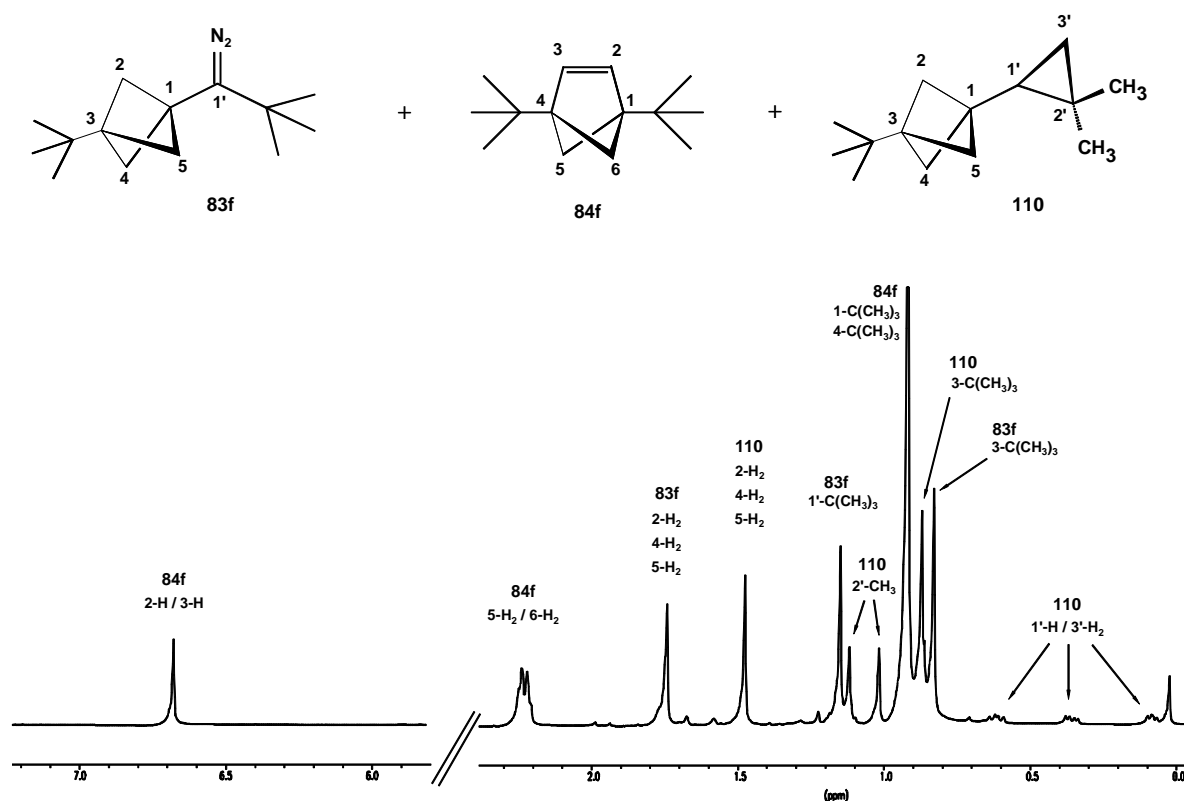


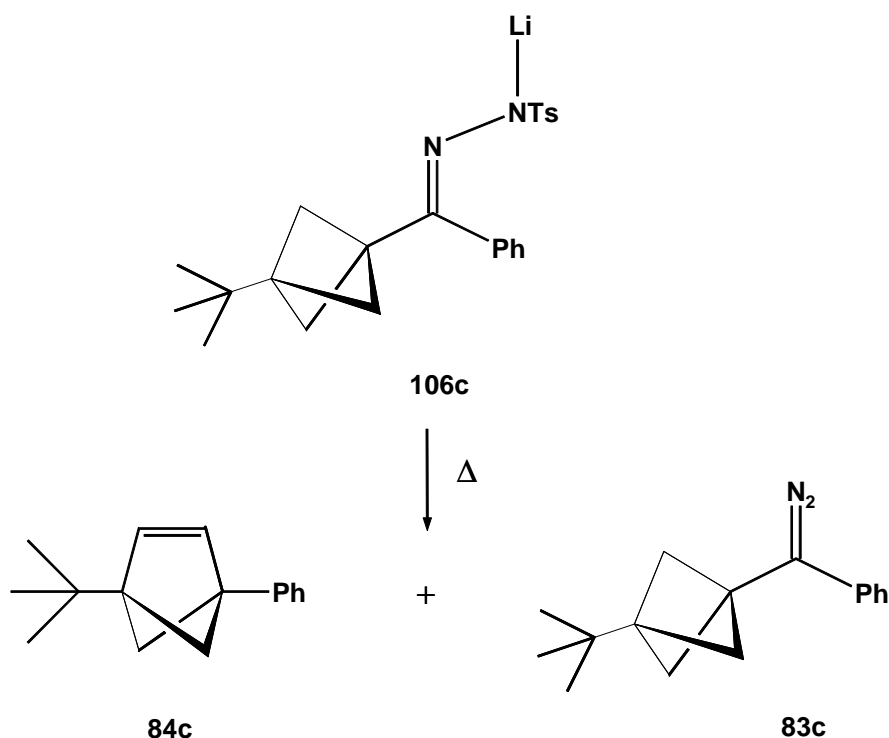
Abb.17: ^1H -NMR Spektrum des Gemisches von **83f**, **84f** und **110**

Durch Erhöhung des Druckes auf 10^{-3} Torr während der Pyrolyse wurde erreicht, daß die Diazoverbindung **83f** länger in der heißen Zone verblieb und somit kein **83f** mehr aufgefangen wurde. Das in einer Gesamtausbeute von 34% isolierte Produktgemisch von **84f** und **110** konnte weder destillativ, säulenchromatographisch noch gaschromatographisch getrennt werden. Die NMR-spektroskopische Auswertung ergab eine Zusammensetzung von 1.4:1 der Produkte **84f** und **110**.

Die Bildung von **110** durch C-H-Insertion in die *tert*-Butyl-Gruppe ist eine typische Reaktion von Carbenen. Das Produktverhältnis von 1.4:1 deutet darauf hin, daß beide Reaktionen, die zu thermodynamisch unterschiedlichen Produkten führen, ähnliche Aktivierungsenergien besitzen sollten.

II.2.2.5.3 Pyrolyse von 106c

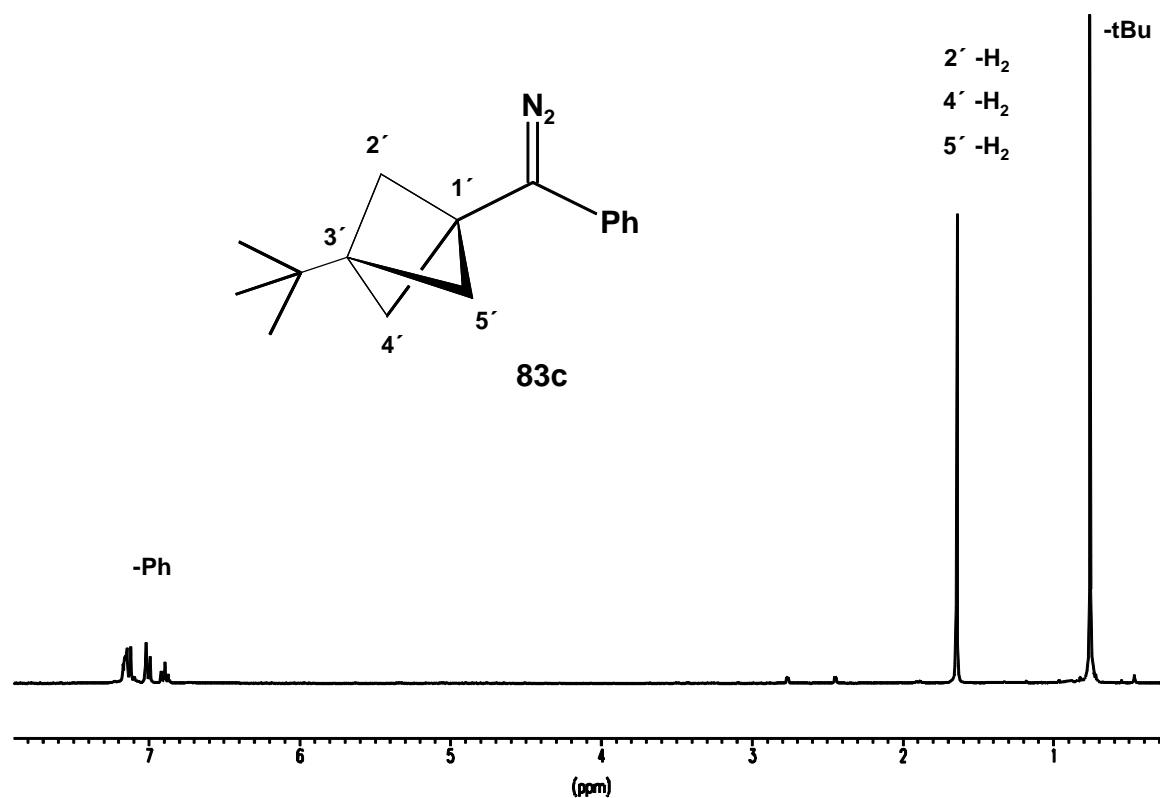
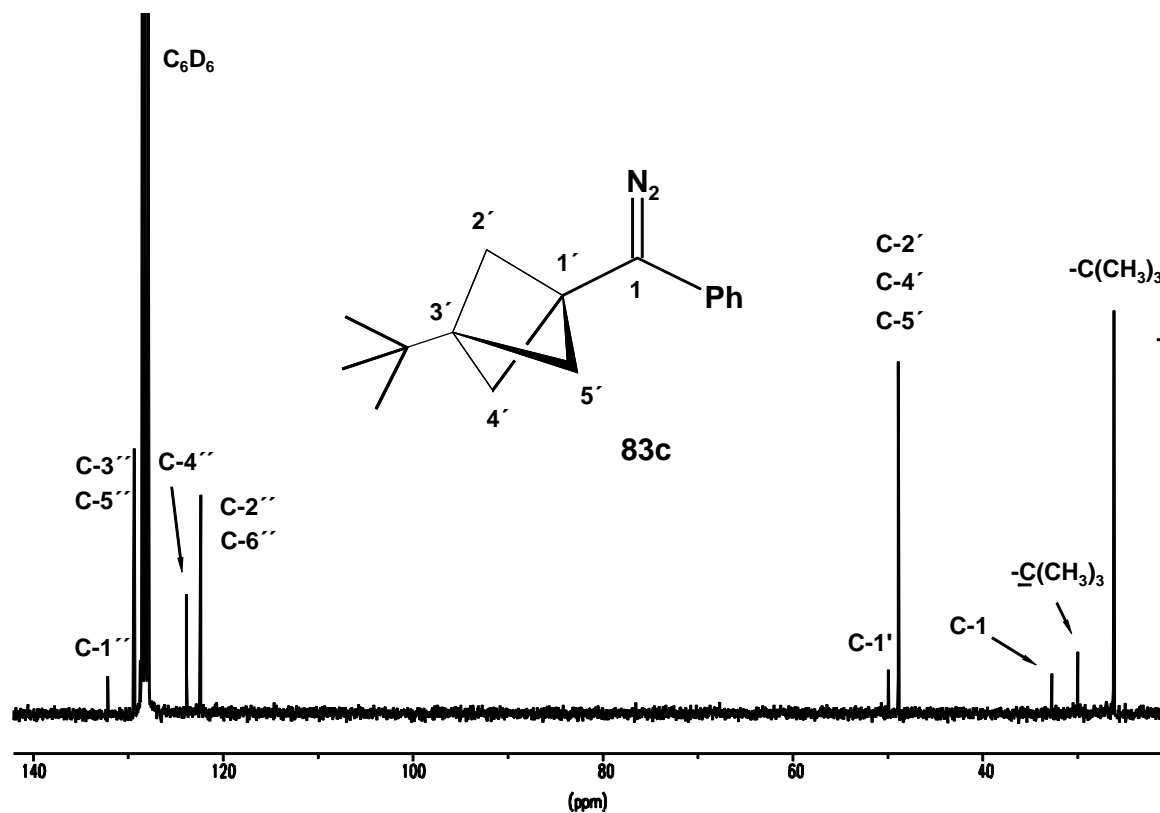
Die Pyrolyse des Lithiumsalzes **106c** ergab bei einer Temperatur von 100°C ein Produktgemisch, das als Hauptprodukt **83c** neben geringen Mengen **84c** enthielt. **83c** konnte destillativ gereinigt und in 76 % Ausbeute sauber isoliert werden.



Die dunkelrote Substanz erwies sich als relativ stabil und war bei -30°C mehrere Monate ohne sichtbare Zersetzung haltbar. **83c** konnte ebenfalls aus Pentan bei tiefen Temperaturen umkristallisiert werden, wobei röntgenfähige Kristalle erhalten wurden.

Anders als bei **106f** ließ sich hier die Ausbeute des Umlagerungsprodukts nicht durch Druckerhöhung auf 10^{-3} Torr steigern, da der Siedepunkt von **83c** nahe am bzw. unterhalb des Zersetzungspunkts liegt. **83c** destillierte deshalb immer zu geringen Mengen aus der heißen Zone noch bevor es sich zersetzte. Eine Druckerhöhung auf 9 Torr schließlich führte zu einer Reaktion in „Lösung“, wodurch alles Material polymerisierte. **84c** konnte dennoch durch wiederholte Pyrolyse und vorsichtiges Abkondensieren von **83c** in einer Ausbeute von 48 % isoliert werden.

In den Abbildungen 19 und 20 sind die ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von **83c** zu sehen.

Abb. 19: ¹H-NMR Spektrum von **83c** in C₆D₆Abb. 20: ¹³C-NMR Spektrum von **83c** in C₆D₆

II.2.2.5.3.1 Röntgenstrukturanalyse von **83c**

Die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle von **83c** wurde bei 100 K durchgeführt, da bei höheren Temperaturen Fehlorderungen im Kristallgitter durch Rotation der Bicyclen auftraten. Abbildung 21 zeigt einen ORTEP-Plot von **83c**, in den Tabellen 17 und 18 sind einige ausgewählte Strukturdaten angegeben. Eine ausführliche Auflistung aller Daten der Kristallstruktur befindet sich im Anhang dieser Arbeit.

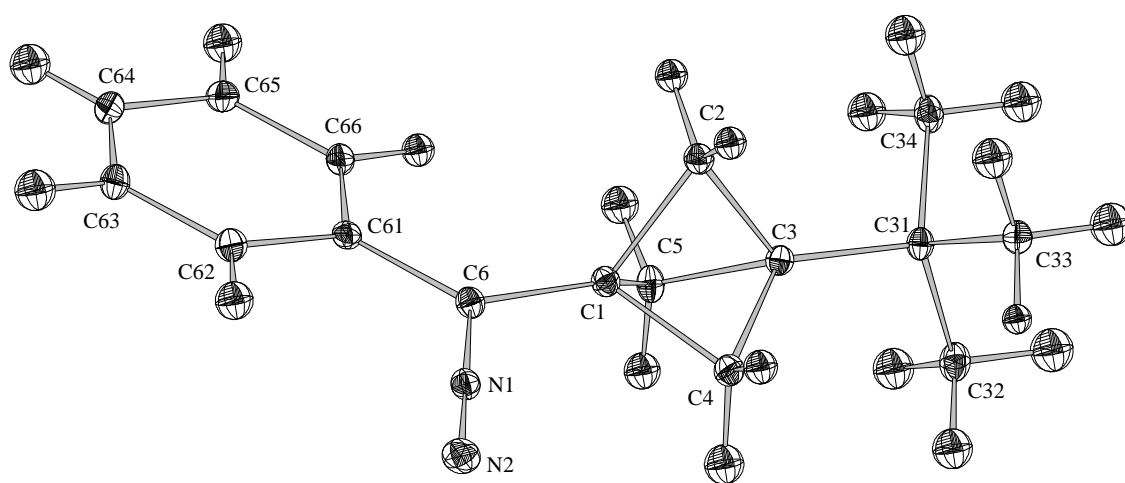


Abb. 21: ORTEP-Plot von **83c**

Tab. 17: Ausgewählte Bindungslängen [\AA]

C1-C2	1.556	C3-C4	1.561
C1-C3	1.883	C3-C5	1.552
C1-C4	1.556	C3-C31	1.522
C1-C5	1.554	C6-C61	1.463
C1-C6	1.500	C6-N1	1.315
C2-C3	1.550	N1-N2	1.146

Tab. 18: Ausgewählte Bindungs- und Diederwinkel [°]

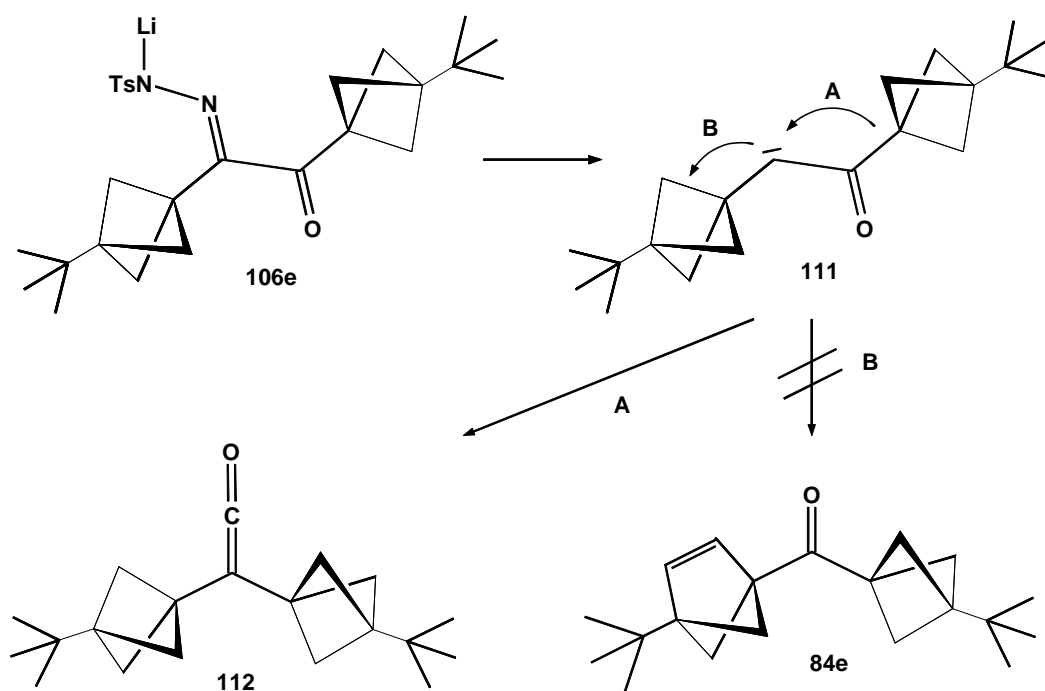
C1-C2-C3	74.6	C1-C6-N1	115.3
C1-C4-C3	74.3	C61-C6-N1	117.2
C1-C5-C3	74.6	C6-N1-N2	179.5
C1-C3-C31	179.7	C62-C61-C6-N1	6.7
C6-C1-C3	177.2	C4-C1-C6-N1	13.9
C1-C6-C61	127.7	C2-C3-C31-C32	173.9

Der Vergleich mit Kristalldaten anderer 1,3-disubstituierter Bicyclo[1.1.1]pentane zeigt, daß die Bindungsabstände des Käfigs etwa die gleichen Werte besitzen^[87]. Die *tert*-Butyl-Gruppe ist antiperiplanar zu den CH₂-Gruppen des Käfigs angeordnet. Die Diazoeinheit befindet sich nicht wie die Methylgruppen des *tert*-Butylrestes genau zwischen den zwei CH₂-Gruppen C2 und C4 des Käfigs sondern ist nur um 13.9° aus der Ebene mit C4 gedreht. Der Bindungswinkel am C6 ist mit 127.2° gegenüber dem Idealwinkel von 120° etwas vergrößert und der Phenylrest ist um 6.7° aus der Ebene der Diazoeinheit gedreht. Betrachtet man den Abstand des Protons an C66 mit dem exo-Proton an C5, so ist er mit 2.173 Å relativ gering. Diese sterische Abstoßung könnte für die Winkelaufweitung am C6 und die nicht planare Orientierung des Phenylrestes verantwortlich sein.

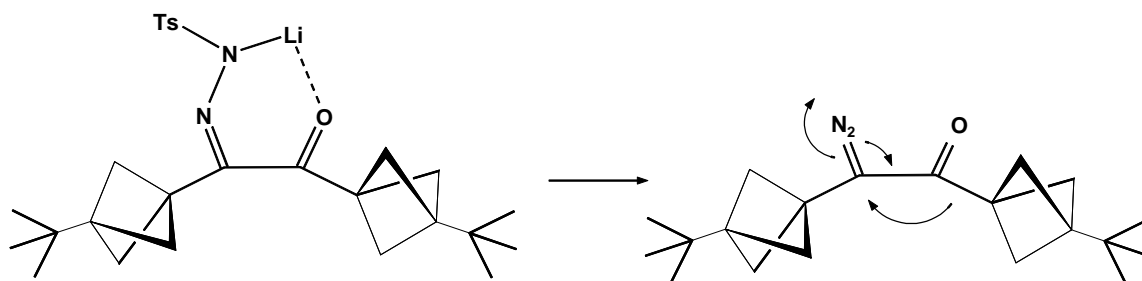
II.2.2.5.4 Pyrolyse von 106e

Dem nach der thermischen Eliminierung aus **106e** entstehenden α -Ketocarben **111** standen zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionswege offen, zum einen die für diese Verbindungen typische Alkylwanderung des Substituenten an der Ketogruppe im Sinne einer Wolff-Umlagerung (A) und zum anderen die Insertionsreaktion in den Bicyclo[1.1.1]pentankäfig (B).

Die Produktanalyse der bei 130°C durchgeführten Pyrolyse ergab ausschließlich das Keten **112** in einer Ausbeute von 32 %. Auch hier war die Diazoverbindung **83e** nicht isolierbar bzw. beobachtbar.



Dieser Reaktionsverlauf ist auf den ersten Blick schwer verständlich. Die einfachste Erklärung wäre eine bei diesen Bedingungen wesentlich höhere Wanderungstendenz des Bicyclo[1.1.1]pentan-Restes gegenüber einer Insertion des Carbens in die benachbarte C-C-Bindung. *Kaplan* und *Bodot* formulierten dagegen einen konzertierten Reaktionsmechanismus der Wolff-Umlagerung, der ohne das Auftreten des freien Carbens abläuft^[88], so daß keine Insertionsreaktion auftreten kann. Voraussetzung dafür wäre eine s-Z-Konformation der Diazoverbindung, da sich die Umlagerung durch einen Rückseitenangriff der wandernden Gruppe unter gleichzeitigem Stickstoffaustritt vollzieht. Diese s-Z-Konformation sollte bereits aus der Konformation der Vorstufen hervorgehen.

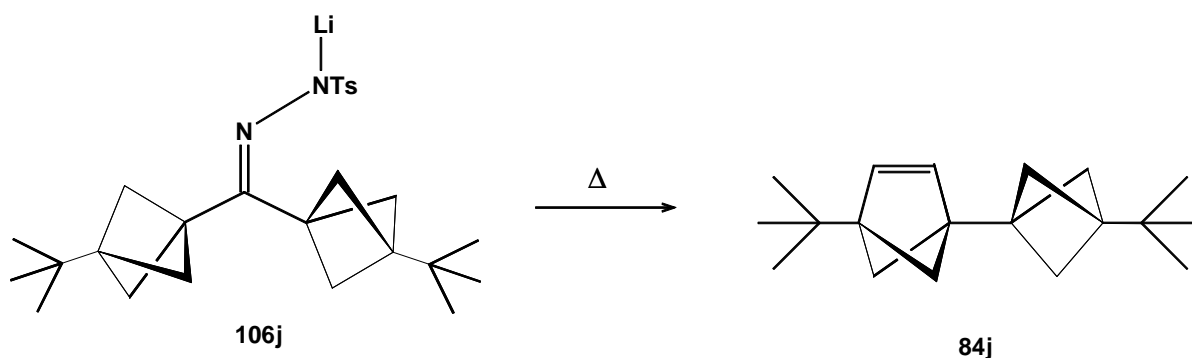


Bei den hohen Reaktionstemperaturen kann aber auch eine Rotation um die Einfachbindung erfolgen, so daß beide Konformere leicht gebildet werden sollten.

Aus den vorhandenen experimentellen Daten kann keine plausible Erklärung für den Reaktionsverlauf gegeben werden. In Kapitel II.2.2.6.4 werden deshalb noch einige theoretische Aspekte erörtert, die mehr Licht ins Dunkle bringen sollen.

II.2.2.5.5 Pyrolyse von **106j**

Die Pyrolyse von **106j** lieferte bei Temperaturen von 130°C **84j** als einziges Produkt in einer Ausbeute von 37 %. Die entsprechende Diazoverbindung **83j** konnte nicht beobachtet werden.



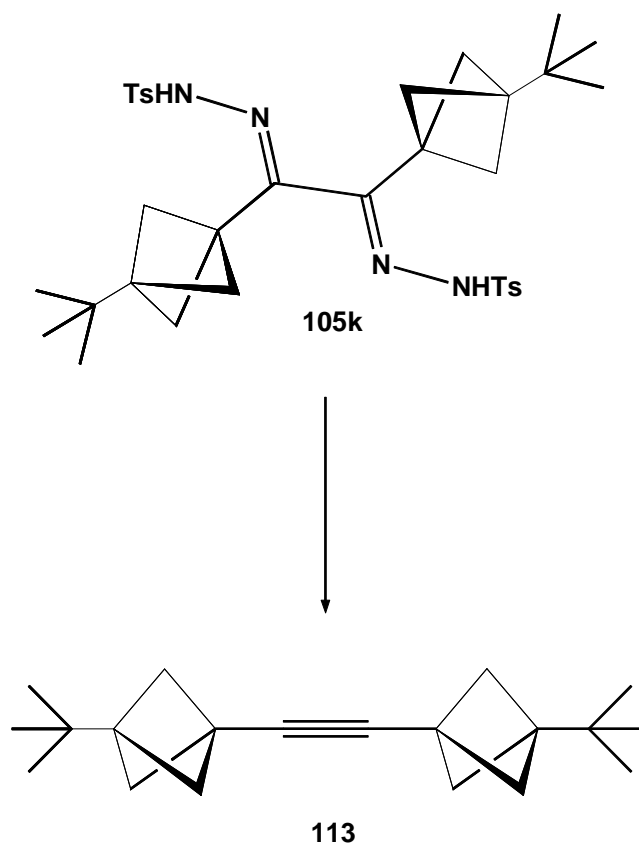
II.2.2.5.6 Pyrolyse von **105k**

105k wurde zunächst mit 2 Äquivalenten Methyllithium deprotoniert und die Dilithioverbindung bei 130°C pyrolysiert. Es entstand **113** als einziges Produkt in einer Ausbeute von 8 %.

Die Reaktion wurde mit einem Äquivalent Methyllithium wiederholt und das entstandene Salz unter gleichen Bedingungen der Pyrolyse unterworfen. Auch hier entstand wiederum nur **113**, allerdings in so geringen Mengen, daß eine Ausbeutebestimmung nicht sinnvoll war.

Bamford und *Stevens* fanden bei den Thermolysen von Bistosylhydrazonen neben geringen Mengen der Acetylene hauptsächlich die Bildung von Triazolen, die durch einen intramolekularen Ringschluß der primär auftretenden Monodiazoverbindung entstehen^[82].

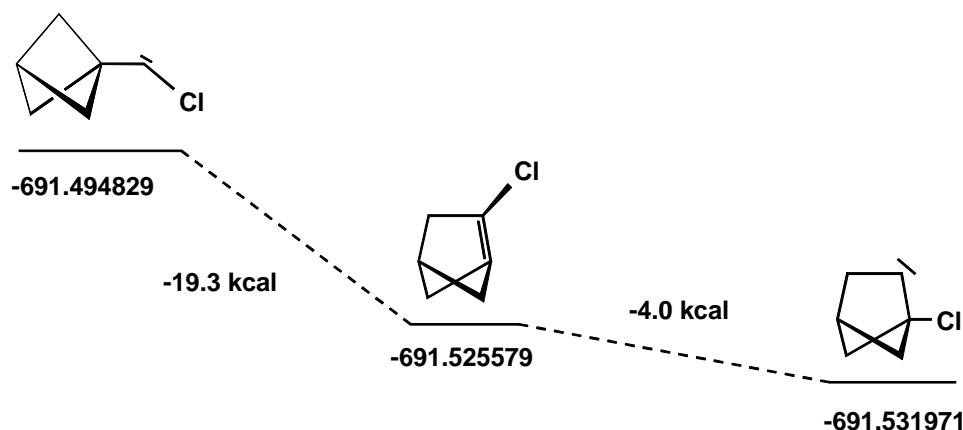
Nach wäßriger Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes konnte hier jedoch nur Edukt wiedergewonnen werden, es ergaben sich keinerlei Hinweise auf die Bildung von Triazolen.



II.2.2.6 Theoretische Betrachtungen

II.2.2.6.1 Allgemeines und angewandte Rechenverfahren

Nachdem *Bunz* und *Herpich* die Umlagerung von Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylchlorcarbenoiden untersucht hatten und die ersten Hinweise auf den Mechanismus der Umlagerungsreaktion erbrachten^[20], versuchte *Podlech*, ausgehend von der Tatsache, daß die Carbenoide durch Salzeliminierung zu den freien Carbenen reagieren, den Reaktionsmechanismus theoretisch zu untermauern^[20]. Er berechnete alle Zwischenstufen auf dem MP2(full)/6-31G(d)-Niveau und fand eine abfallende Energiekaskade.



In dieser Untersuchung wurden nun nicht nur die Zwischenstufen der Reaktion, sondern auch alle Übergangszustände einschließlich der experimentell gefundenen H-Wanderung zu den Bicyclo[2.1.1]hex-2(3)enen berechnet.

Dabei wurden am unsubstituierten Grundkörper verschiedene Verfahren angewandt, um ihre Zuverlässigkeit und das bestmögliche „Kosten-Nutzen-Verhältnis“ zu testen. Die Vor- und Nachteile der verwendeten Verfahren wurden bereits in Kapitel II.2 erörtert. Geometrien wurden zum einen auf dem MP2(fc)/6-31G(d)-Niveau und zum anderen auf dem Becke3LYP/6-31G(d)-Niveau optimiert^[50]. Die Energien der MP2-Geometrien wurden anschließend noch durch MP4(fc)/6-31G(d)- bzw. QCISD(T)(fc)/6-31G(d)-, die Energien der Becke3LYP-Geometrien durch Becke3LYP/6-311G(d,p)-*single point*-Rechnungen verfeinert. Alle stationären Punkte wurden durch Frequenzanalysen als lokale Minima oder Sattelpunkte

charakterisiert. Die Energien wurden um die skalierten Nullpunktsenergien nach folgender Formel korrigiert: $E_{\text{kor}} = E + (\text{ZPVE} * F_{\text{skal}})$. $F_{\text{skal}} = 0.9676$ (MP2); 0.9804 (B3LYP)^[59].

Die RB3LYP-Wellenfunktionen der Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-ene zeigten eine RHF-UHF-Instabilität und wurden deshalb alle mit dem UB3LYP-Verfahren berechnet. Die Spinkontamination der UB3LYP-Wellenfunktion war nach erster Korrektur jeweils kleiner als 0.2.

Weiterhin wurde die Umlagerung mit verschiedenen Substituenten sowohl am Carbenzentrum, als auch am Brückenkopf C3 des Bicyclo[1.1.1]pentans berechnet. Hierfür wurde das Becke3LYP-Verfahren mit dem 6-31G(d)- bzw. 6-311G(d,p)-Basissatz verwendet, das sich, wie in Kapitel II.2.2.6.2 gezeigt wird, gut zur Beschreibung dieses Problems eignet. Wiederum wurden alle stationären Punkte durch Frequenzanalysen als lokale Minima oder Sattelpunkte charakterisiert und die Energien korrigiert.

II.2.2.6.2 Umlagerung des Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylmethylen **115a**

Das Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylmethylen **115a** stellt in den angewandten Verfahren kein Minimum auf der Hyperfläche dar. Alle anderen Zwischenstufen und Übergangszustände konnten lokalisiert werden.

Tab. 19: Absolute Energien nach Korrektur um ZPE in hartree

	MP2(fc)/6-31G(d)	MP4/6-31G(d) // MP2/6-31G(d)	QCISD(T)/6-31G(d) // MP2/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311G(d,p) //B3LYP/6-31G(d)
117a	-232.321135	-232.407017	-232.411889	-233.151855	-233.210339
TS118a	-232.307956	-232.391374	-232.394922	-233.131474	-233.194766
119a	-232.336296	-232.422758	-232.426266	-233.161074	-233.223771
TS120a	-232.317683	-232.401621	-232.403201	-233.139114	-233.203768
121a	-232.430265	-232.511138	-232.512648	-233.244248	-233.306708

Die Übereinstimmung der Ergebnisse der verschiedenen Verfahren ist gut. *Podlech* berechnete einen Energieunterschied von 8.9 kcal/mol zwischen **117a** und **119a** mit

MP2(full)/6-31G(d)^[20]. Das MP2(fc)/6-31G(d)-Verfahren weicht hier mit 6.1 kcal/mol als einziges deutlich ab, während MP4(fc)/6-31G(d)//MP2(fc)/6-31G(d) mit 9.9 kcal/mol, QCISD(T)(fc)/6-31G(d)//MP2(fc)/6-31G(d) mit 9.0 kcal/mol und B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) schließlich mit einem Wert von 8.4 kcal/mol nahe an *Podlechs* Ergebnissen liegen. Die Übereinstimmung der Werte untereinander ist ebenfalls gut, wie dem unten gezeigten Schema der relativen Energien entnehmbar ist.

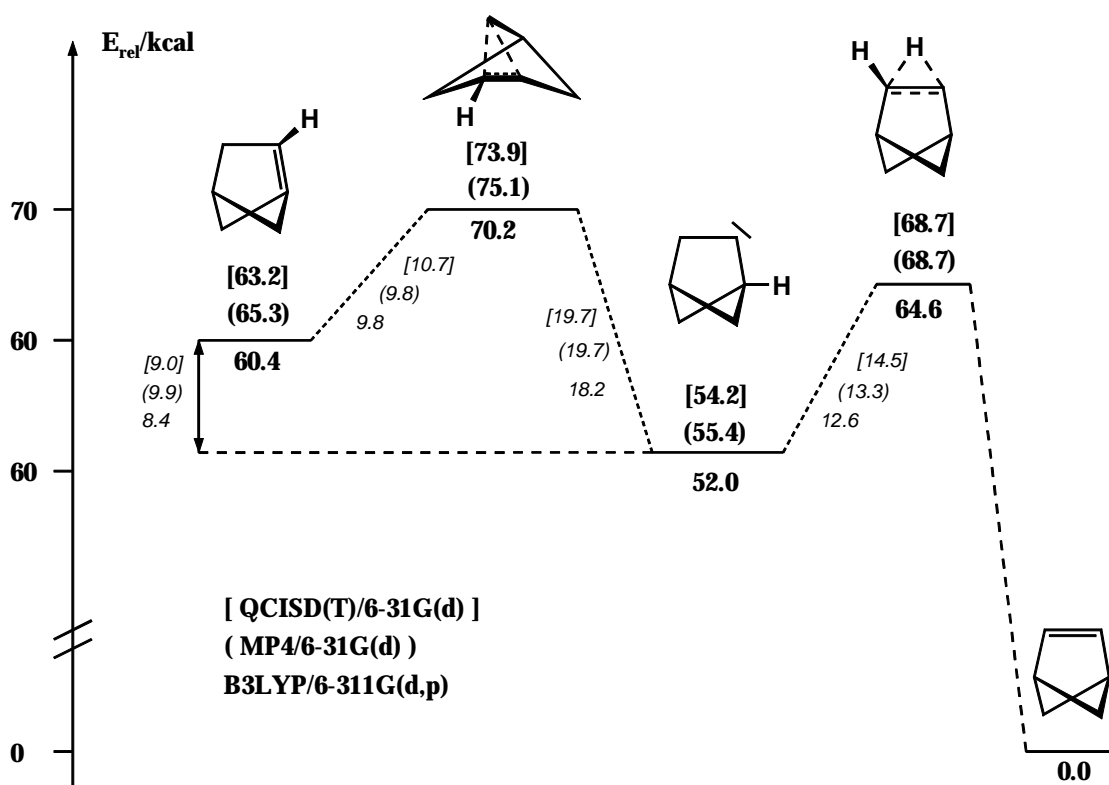


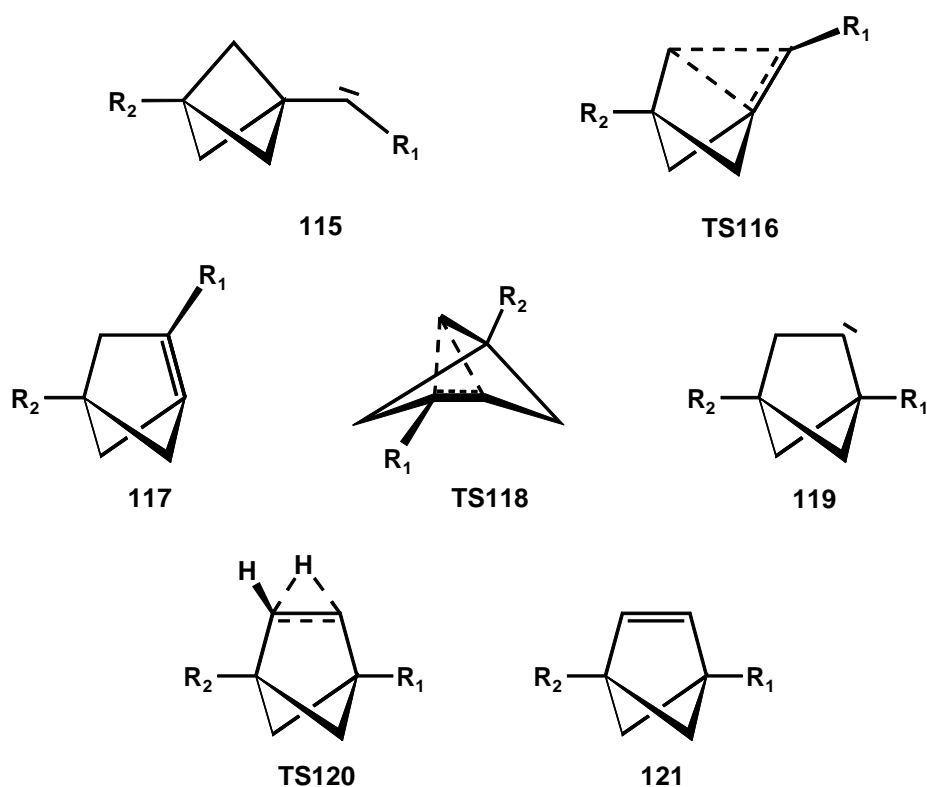
Abb. 22: relative Energien bezogen auf **121a**

Berücksichtigt man den schonenderen Umgang des Becke3LYP-Verfahrens mit den vorhandenen Rechnerressourcen, zum Beispiel der Menge benötigten Festplattenspeichers, so ist es bei gleicher Güte gegenüber den *Post-SCF*-Korrelationsmethoden deutlich im Vorteil und wurde deshalb auch für alle weiteren Berechnungen angewandt.

Eine detailliertere Auswertung der berechneten Energie- und Geometriedaten der Umlagerungskaskade von **115a** erfolgt in den folgenden Kapiteln zusammen mit den Berechnungen der weiteren Derivate von **115**.

II.2.2.6.3 Umlagerung substituierter Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylcarbene 115

Die Substituenten am Carbenzentrum wurden so gewählt, das eine möglichst breite Palette an verschiedenen elektronischen Einflüssen studiert werden konnte und ein Bezug zu den experimentellen Daten vorhanden war.



	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R ₁	H	CH ₃	Ph	SiH ₃	CHO	tBu	Cl	H	Cl
R ₂	H	H	H	H	H	H	H	Cl	Cl

Der zweifellos schwache elektronische Einfluß des experimentell eingesetzten *tert*-Butylsubstituenten in 3-Stellung des Bicyclo[1.1.1]pentankäfigs wurde wegen der Größe dieses Substituenten nicht berücksichtigt, sondern statt dessen ein Proton oder, den Experimenten von *Ströter* gemäß, ein Chloratom eingesetzt^[18]. Bei den Verbindungen **115e** und **115f** wurde nur die experimentell gefundene Verzweigung der Reaktionswege vom

Carben ausgehend untersucht, über die Ergebnisse wird gesondert in Kapitel II.2.2.6.4. berichtet.

Intramolekulare Umlagerungen von Carbenen verlaufen meist aus dem Singulett-Zustand heraus^{[69],[90]}. Da aber für einige der hier betrachteten Carbene durch ihre Substituenten oder für die extrem verdrillten Brückenkopfolefine ein geringes Singulett-Triplett-Splitting bzw. ein Triplett-Grundzustand erwartet werden konnte, wurden zusätzlich die Triplett-Zustände der Moleküle **115**, **117** und **119** berechnet.

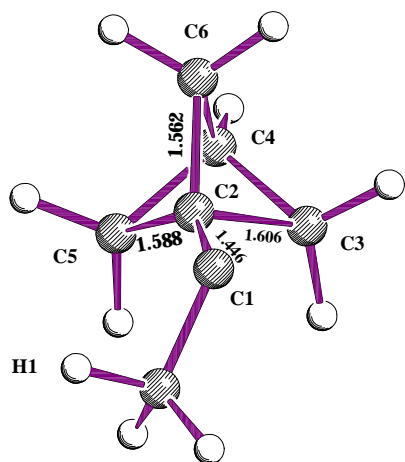
Tab. 20: Singulettenergien B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) nach Korrektur um ZPE in hartree

	115S	TS116	117S	TS118	119S	TS120	121
a	-	-	-233.210339	-233.194766	-233.223771	-233.203768	-233.306708
b	-272.477410	-272.467271	-272.514465	-272.503595	-272.524522	-272.504308	-272.606112
c	-464.212161	-464.202307	-464.260400	-464.237077	-464.251149	-464.231183	-464.331060
d	-523.877291	-523.877768	-523.923836	-523.899224	-523.925322	-523.905558	-524.007736
g	-692.822638	-692.811409	-692.848810	-692.834545	-692.857348	-692.837520	-692.941272
h	-692.806178	-692.806168	-692.849830	-692.834824	-692.858177	-692.837350	-692.941272
i	-1152.461156	-1152.448522	-1152.487983	-1152.474626	-1152.491797	-1152.470724	-1152.574539

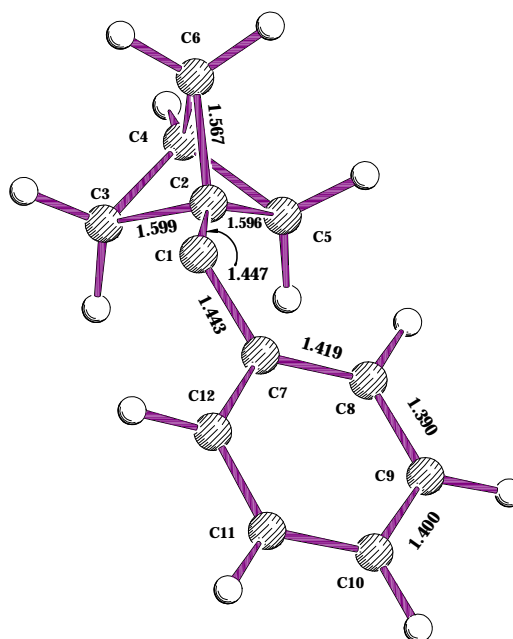
Tab. 21: Triplettenergien B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) nach Korrektur um ZPE in hartree

	115T	117T	119T
a	-233.173474	-233.209257	-233.202332
b	-272.480098	-272.513135	-272.505024
c	-464.222396	-464.260400	-464.231474
d	-523.899500	-523.924048	-523.907994
g	-692.811806	-692.844784	-692.836456
h	-692.812566	-692.847643	-692.841115
i	-1152.450131	-1152.481317	-1152.471737

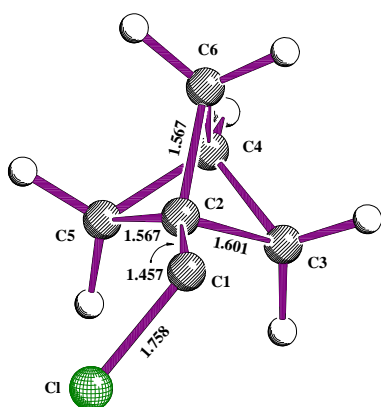
Die Abbildungen 23 - 28 zeigen eine Auswahl der berechneten Moleküle



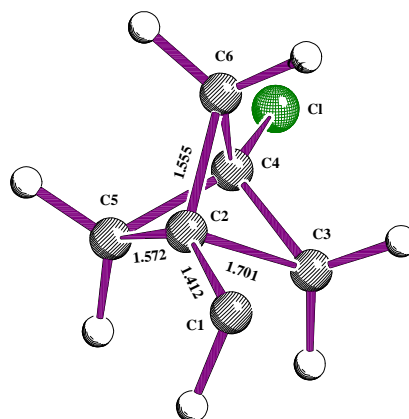
115Sb



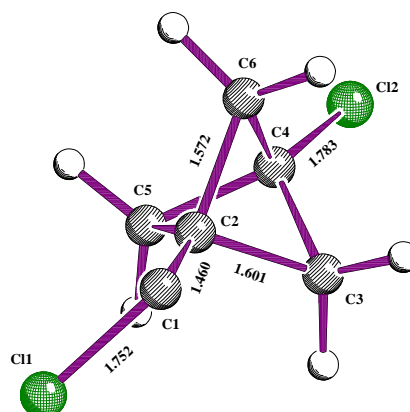
115Sc



115Sg

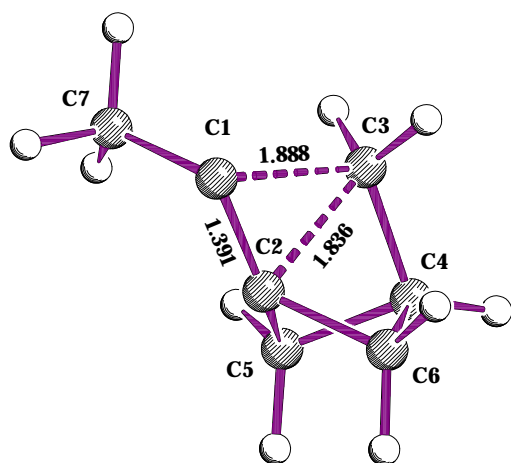


115Sh

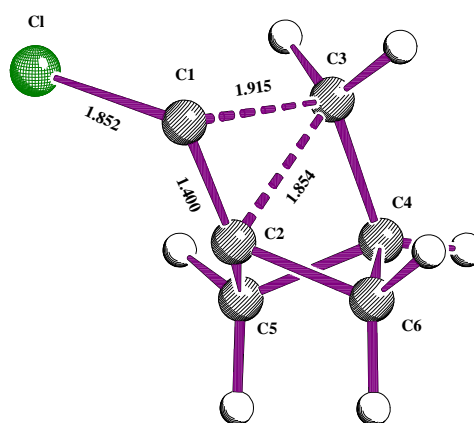


115Si

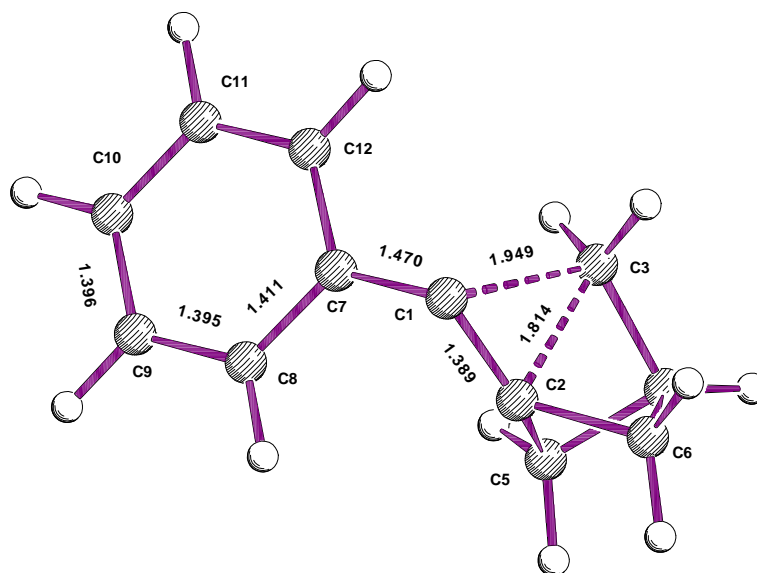
Abb. 23: Strukturen der Singulettcarbene 115S



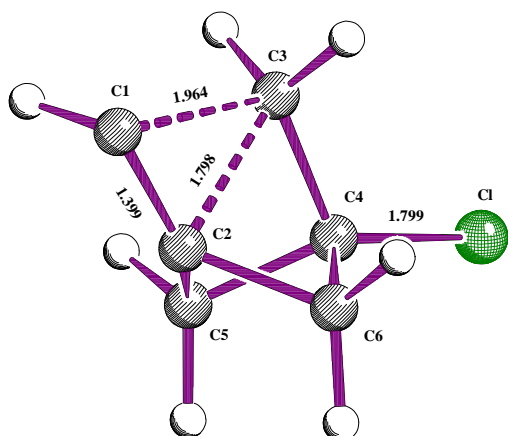
TS116b



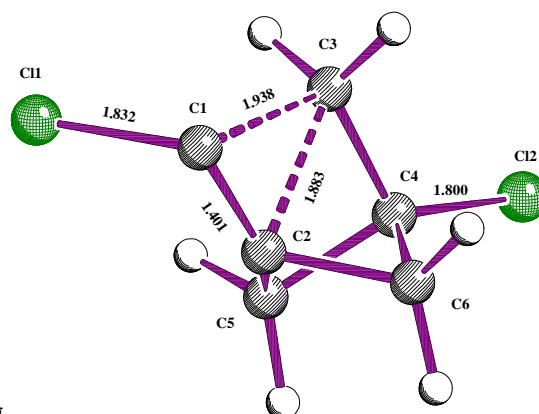
TS116f



TS116c

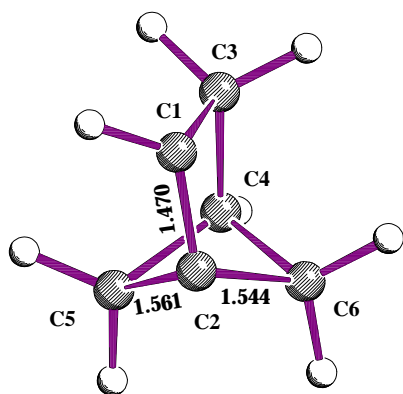


TS116g

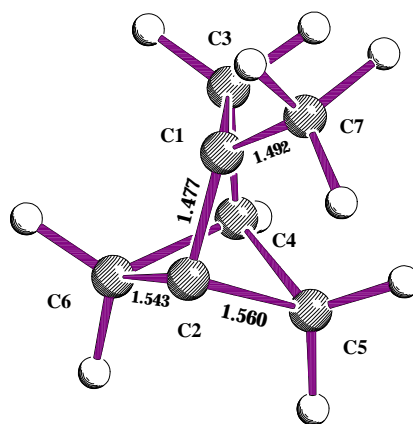


TS116h

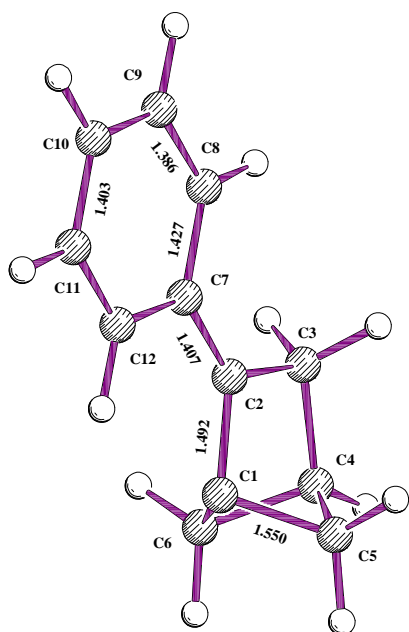
Abb. 24: Strukturen der Übergangszustände TS116



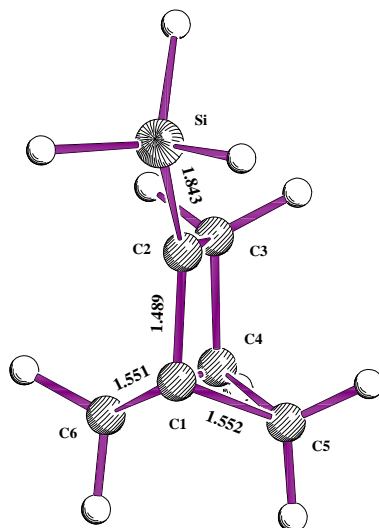
117Sa



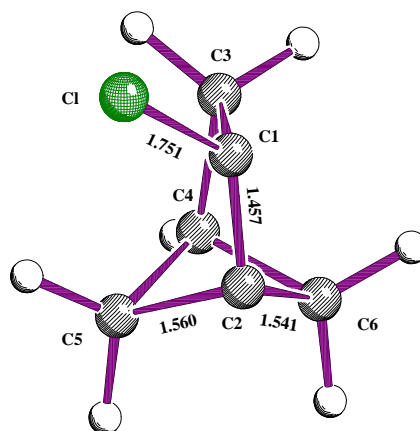
117Sb



117Sc



117Sd



117Sg

Abb. 25: Strukturen von 117Sc bis 117Sg

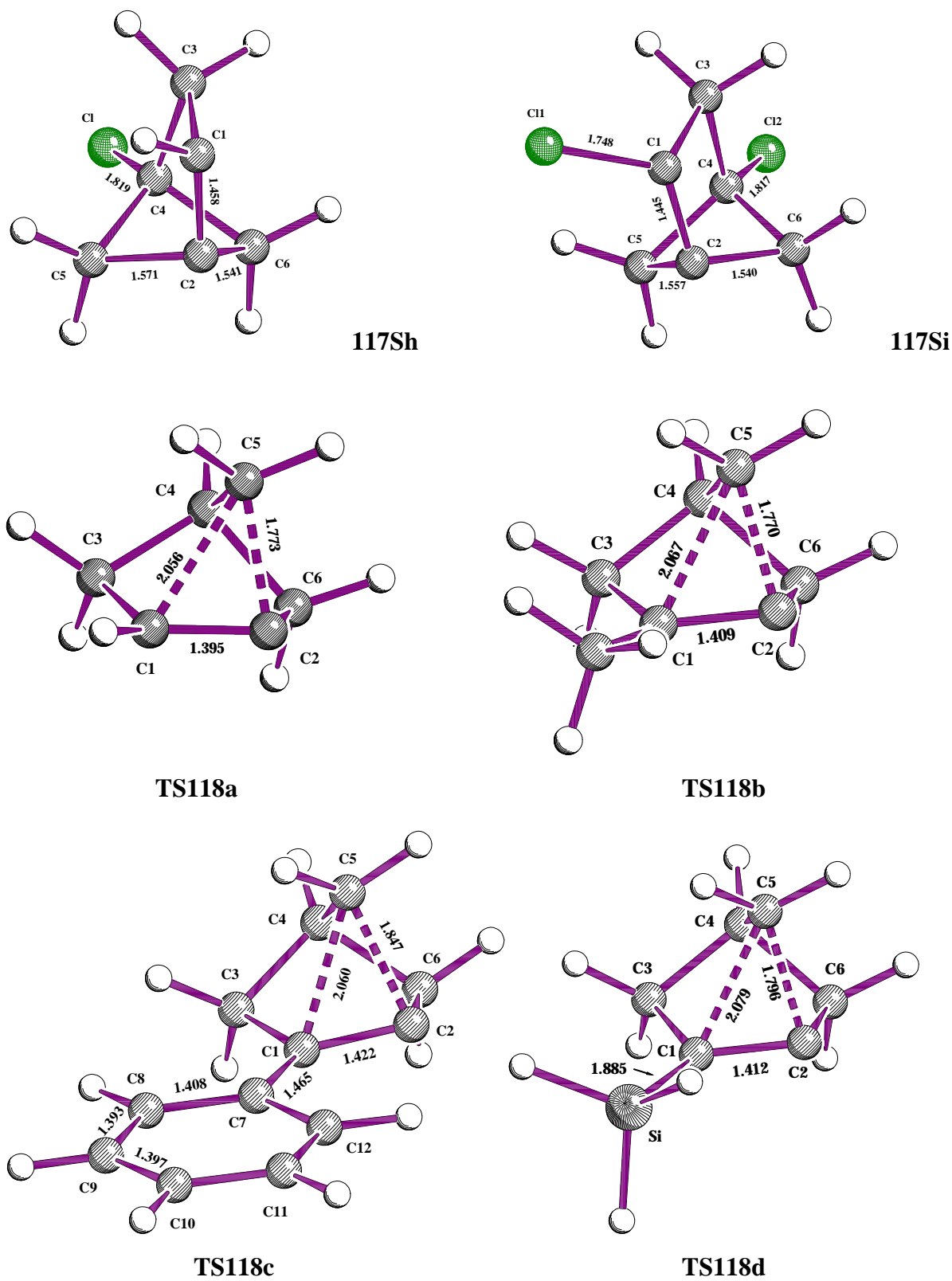
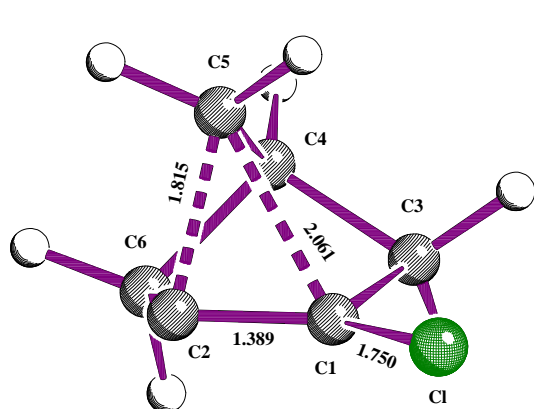
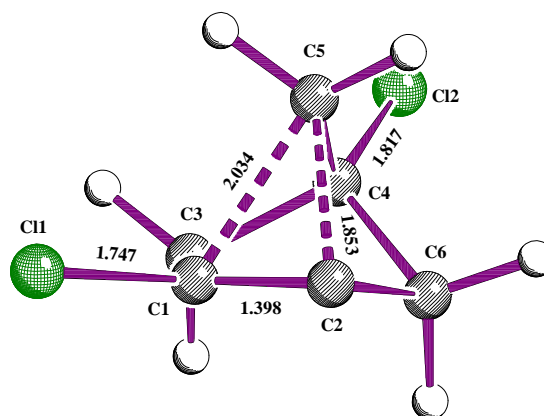


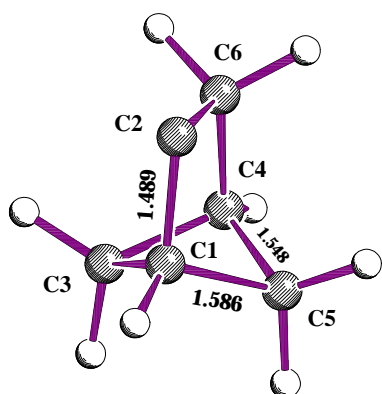
Abb. 26: Strukturen von **117Sh**, **117Si** und der Übergangszustände **TS118a** - **TS118d**



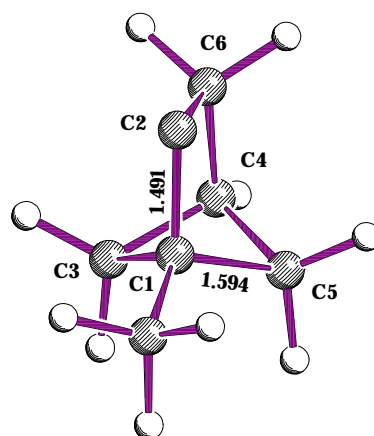
TS118g



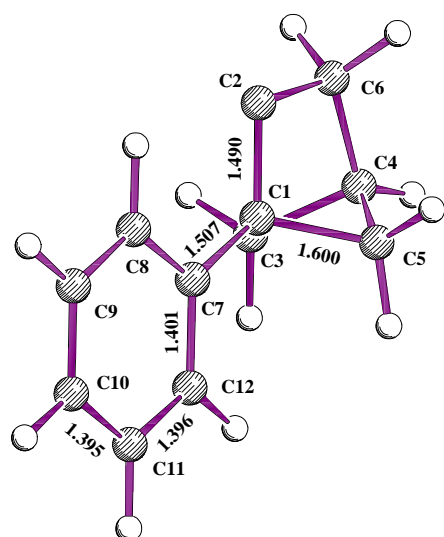
TS118i



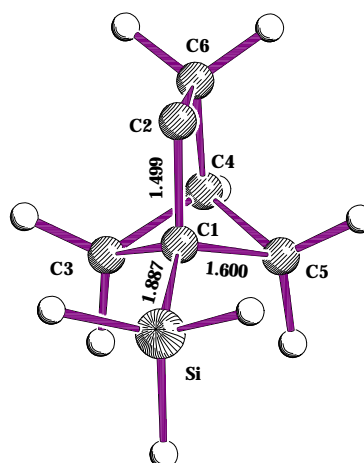
119Sa



119Sb



119Sc



119Sd

Abb. 27: Strukturen von TS118g, TS118i und von 119Sa - 119Sd

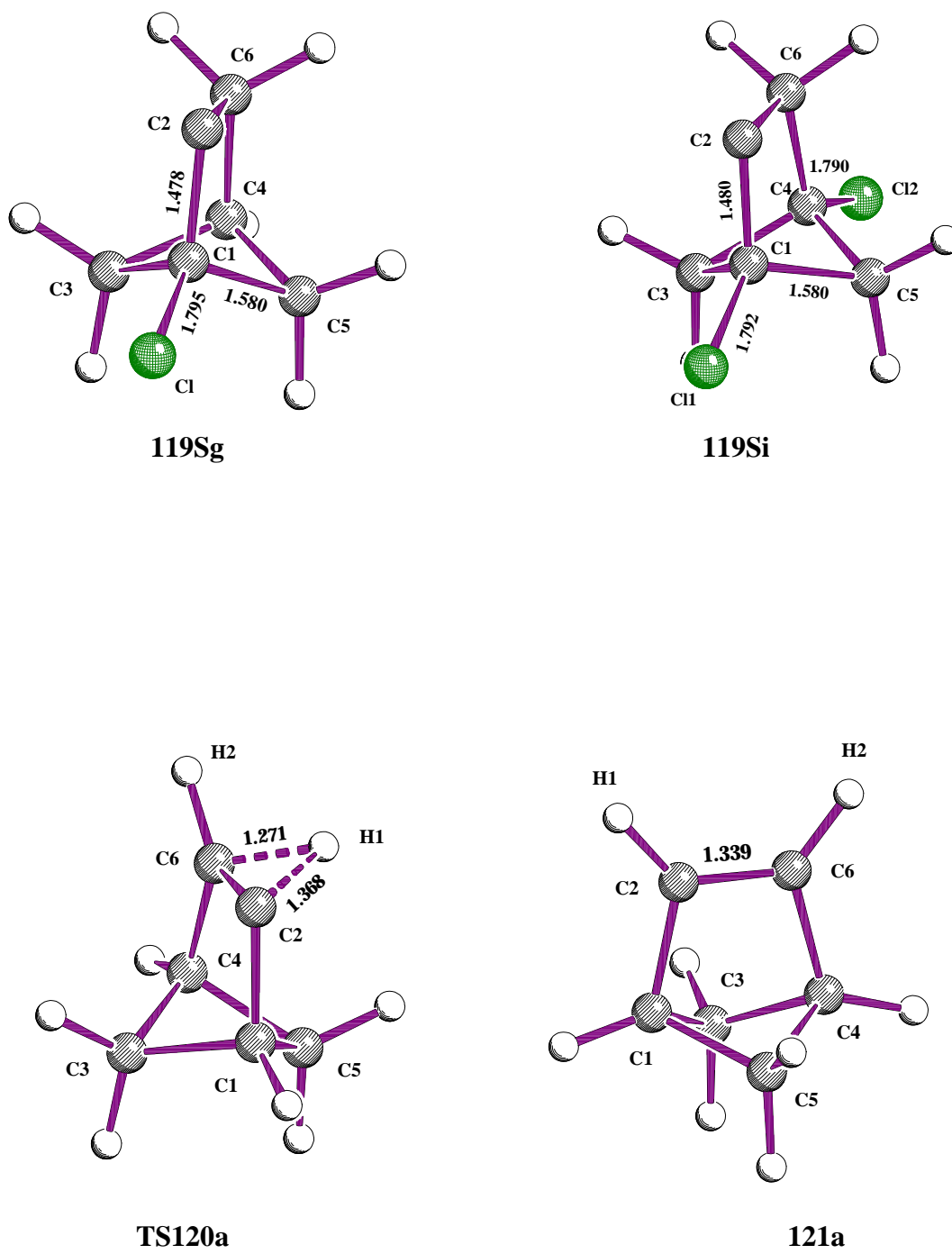


Abb. 28: Strukturen von 119Sg, 119Si, TS120a und 121a

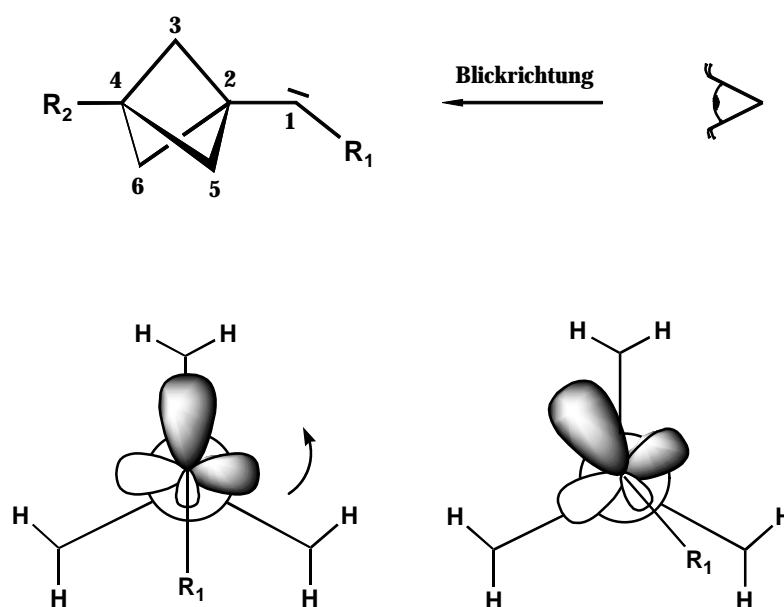
II.2.2.6.3.1 Strukturen

II.2.2.6.3.1.1 Strukturen der Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylcarbene **115**

II.2.2.6.3.1.1.1 Singulettstrukturen **115S**

Die Geometrieoptimierungen der Carbene **115S** führten bei **115Sa** zu keinem stationären Punkt auf der Singuletthyperfläche, während alle anderen nach Frequenzanalyse als Minima bestätigt werden konnten.

Die Geometrien und einige ausgewählte Strukturparameter sind in Abbildung 23 gezeigt sowie in Tabelle 22 aufgelistet. Allen Carbenen ist eine starke Wechselwirkung des leeren p-Orbitals am C1 mit den σ -Bindungen des Bicyclo[1.1.1]pentankäfigs gemeinsam. Aus dieser Wechselwirkung resultiert die Abweichung der Moleküle von der C_s -Symmetrie, da eine Rotation des Carbens aus der syn- bzw. antiperiplanaren Stellung zu einer optimalen Überlappung des freien p-Orbitals mit einer σ -Bindung des Käfigs führt.



Das Carbenzentrum C1 orientiert sich durch diese Wechselwirkung noch zusätzlich in Richtung der σ -Bindung C2-C3, wodurch sie auf Werte bis 1.7 Å verlängert wird.

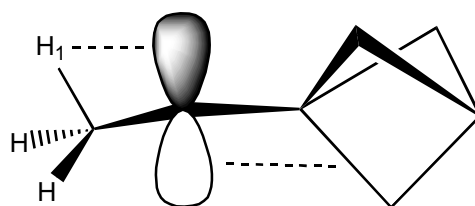
Der elektronische Einfluß des Substituenten wird an den Bindungsabständen C1-C2 und C2-C3 sichtbar. Je weniger Donoreigenschaften der Substituent besitzt, desto kürzer ist der C1-C2-Abstand und desto länger ist der C2-C3-Abstand. Der Winkel C1-C2-C3 wird ebenfalls kleiner. Besonders ausgeprägt ist dies bei den Strukturen von **115Sd** und **115Sh**, die schon stark den Charakter eines Übergangszustandes tragen. Zum Vergleich: In Kristallstrukturen 1,3-substituierter Bicyclo[1.1.1]pentane beträgt der Winkel C1-C2-C3 zwischen 127° und 128°^[87].

Tab. 22: Ausgewählte Strukturdaten der Singulettcarbene **115S**

115S	C1-C2 [Å]	C2-C3 [Å]	C2-C5 [Å]	C2-C6 [Å]	C3-C4 [Å]	C4-C5 [Å]	C4-C6 [Å]	R ₁ -C1-C2 [°]	C1-C2-C3 [°]
b	1.446	1.606	1.588	1.562	1.552	1.549	1.554	113.4	112.0
c	1.447	1.599	1.596	1.567	1.552	1.547	1.552	118.5	115.0
d	1.394	1.706	1.577	1.562	1.558	1.547	1.549	123.4	89.9
g	1.457	1.601	1.567	1.567	1.554	1.553	1.554	109.4	116.1
h	1.421	1.702	1.572	1.556	1.544	1.544	1.541	106.1	88.6
i	1.460	1.600	1.568	1.572	1.544	1.544	1.554	109.6	116.2

Interessant ist auch die Stellung der Substituenten, besonders die des Phenylrests in **115Sc**. Der Diederwinkel C2-C1-C7-C8 beträgt 34.6°. Diese Abweichung vom Idealwinkel 0° dürfte auf eine sterische Abstoßung der *o*-Protonen des Phenylrings mit den *exo*-Protonen des Käfigs zurückzuführen sein, deren Abstand nur etwa 2.5 Å beträgt. Die resultierende schlechtere Überlappung des π -Systems mit dem p-Orbital am Carben macht sich wiederum in den oben bereits angesprochenen Bindungslängen und -winkeln bemerkbar. Vergleicht man die Daten von **115Sb** mit **115Sc** erkennt man fast identische Werte, so daß dem Phenylrest hier nur der elektronische Einfluß eines Alkylsubstituenten, ähnlich dem der Methylgruppe, zugesprochen werden kann.

Die Methylgruppe ihrerseits besitzt mit dem Proton H1 eine hyperkonjugative Wechselwirkung mit dem freien p-Orbital am Carbenzentrum. Der Bindungswinkel von H1 ist von ideal 109° auf 100° verkleinert, während die Winkel der anderen Protonen etwas auf 113° bzw. 118° vergrößert sind. H1 steht genau *anti* zu der Bindung des Bicyclo[1.1.1]pentan-Käfigs, die ebenfalls mit dem p-Orbital an C1 wechselwirkt.

**115b**

II.2.2.6.3.1.1.2 Tripletstrukturen **115T**

Die Besetzung des im Singulettzustand freien p-Orbitals ergibt bei den Strukturen der Triplettcarbene **115T** stark abgeschwächte Wechselwirkungen mit den Käfigbindungen, so daß nun eine den sterischen Ansprüchen gerechte Konfiguration eingenommen wird. Dabei orientieren sich die Substituenten antiperiplanar zu einer der Bindungen des Käfigs. Eine Abwinkelung des Carbenzentrums zum Käfig hin ist kaum mehr vorhanden, die Moleküle besitzen annähernd C_s -Symmetrie.

Tab. 23: Ausgewählte Strukturdaten der Triplettcarbene **115T**

115T	C1-C2 [Å]	C2-C3 [Å]	C2-C5 [Å]	C3-C4 [Å]	C4-C5 [Å]	R ₁ -C1-C2 [°]	C1-C2-C3 [°]
a	1.436	1.569	1.588	1.553	1.550	134.6	128.4
b	1.440	1.567	1.590	1.553	1.549	135.5	128.2
c	1.441	1.568	1.585	1.553	1.551	140.0	128.6
d	1.426	1.586	1.584	1.551	1.551	165.5	128.2
g	1.451	1.562	1.582	1.555	1.552	128.9	128.5
h	1.433	1.571	1.592	1.544	1.540	134.3	128.0
i	1.447	1.566	1.584	1.545	1.542	129.0	128.3

Eine Ausnahme jedoch stellt **115Td** dar. Der Silylrest ist nicht anti-, sondern synperiplanar zu einer der Käfigbindungen ausgerichtet. Der Winkel am Carbenzentrum ist mit 165.5° um 31° stärker aufgeweitet als im Methylen (133.8°)^[91].

II.2.2.6.3.1.2 Strukturen der Übergangszustände TS116

Das Erreichen der Übergangszustände **TS116** geht mit einer weiteren Verlängerung der Bindung C2-C3, einer Verkürzung der Bindung C1-C2 und der Verkleinerung des Winkels C1-C2-C3 einher. Die Geometrie des Übergangszustands wird kaum durch die Substituenten beeinflusst. Die Bindungsabstände besitzen, wie in Tabelle 24 und Abbildung 24 gezeigt, alle etwa die gleiche Größenordnung. Ausnahmen bilden nur wiederum **TS116d** und **TS116h** deren Übergangszustände wesentlich früher erreicht werden.

Tab. 24: Ausgewählte Strukturdaten der Übergangszustände **TS116**

TS116	C1-C2 [Å]	C1-C3 [Å]	C2-C3 [Å]	C2-C5 [Å]	C2-C6 [Å]	C3-C4 [Å]	R ₁ -C1-C2 [°]	C1-C2-C3 [°]
b	1.391	1.888	1.836	1.561	1.543	1.571	115.7	70.1
c	1.389	1.949	1.814	1.559	1.542	1.568	117.4	73.6
d	1.382	1.997	1.782	1.570	1.557	1.565	124.3	77.1
g	1.400	1.915	1.854	1.538	1.537	1.567	109.3	70.5
h	1.399	1.964	1.798	1.559	1.552	1.549	106.9	74.6
i	1.401	1.938	1.883	1.535	1.541	1.544	109.8	70.6

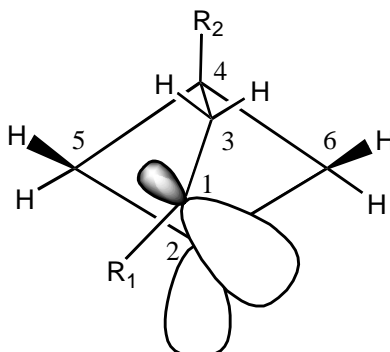
II.2.2.6.3.1.3 Strukturen der Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-ene 117

II.2.2.6.3.1.3.1 Singulettstrukturen 117S

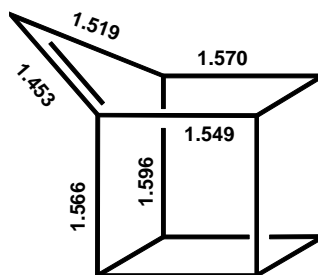
Die Strukturen aller Brückenkopfolefine **117S** konnten optimiert werden und als Minima auf der Hyperfläche bestätigt werden. Die Bindungslängen der C1-C2-Doppelbindung liegen alle über 1.4 Å und sind damit im Vergleich zur Doppelbindungslänge des Ethens (1.34 Å) deutlich verlängert, was auf einen ausgeprägten Diradikalcharakter dieser Bindung deutet.

Die Bestrebung für eine bessere Überlappung der p-Orbitale führt zu einer Pyramidalisierung des C1, wodurch der Substituent aus der Ebene C2-C1-C3-C4 gedreht ist. Dies hat zu Folge,

daß der *back lobe* des p-Orbitals am C1 einseitig in den Käfig hineinragt und eine leichte Verlängerung der σ -Bindungen C2-C5, C3-C4 und C4-C5 bewirkt.



Koch und Holthausen berechneten das 1(9)-Homocuben **122** mit MCSCF-Methoden^[92]. Ein Vergleich der Struktur von **122** mit den hier berechneten Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-enen **117S** zeigt ähnliche strukturelle Eigenschaften. Die Doppelbindung besitzt hohen Diradikalcharakter und ist 1.453 Å lang. Die Autoren berechneten Besetzungszahlen von nur 1.43 Elektronen für das HOMO und 0.57 Elektronen für das LUMO. Eine CAS(2,2)/6-31G(d)-single point-Rechnung auf die B3LYP/6-31G(d)-Geometrie von **117Sa** erbrachte eine Besetzung von 1.32 Elektronen im HOMO und 0.68 Elektronen im LUMO.



122

Die Verbindungen **117Sc** und **117Sd** bilden jedoch eine Ausnahme. Der Phenylrest in **117Sc** und der Silylrest in **117Sd** sind nicht aus der Ebene C2-C1-C3-C4 gedreht, was auf eine völlige Entkopplung der Doppelbindung schließen läßt. Durch diese Entkopplung und die fehlende Pyramidalisierung besitzen die Moleküle annähernd C_s -Symmetrie. Die Entkopplung bei **117Sc** ist auf die Konjugation des π -Systems des Aromaten mit dem p-Orbital am C1 zurückzuführen. Die C1-C7-Bindung in **117Se** ist auf 1.407 Å verkürzt. Der Silylrest hingegen wechselwirkt durch Hyperkonjugation der Si-C-Bindung mit dem p-Orbital des C2.

Tab. 25: Ausgewählte Strukturdaten der Singulett-Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-ene **117S**

117S	C1-C2 [Å]	C1-C3 [Å]	C2-C5 [Å]	C2-C6 [Å]	C3-C4 [Å]	C4-C5 [Å]	C4-C6 [Å]	C2-C1-C3- C4 [°]	R ₁ -C1-C2- C4 [°]
a	1.470	1.533	1.561	1.544	1.559	1.574	1.558	3.7	138.7
b	1.477	1.537	1.560	1.543	1.556	1.572	1.558	3.3	141.9
c	1.492	1.530	1.550	1.550	1.553	1.565	1.565	0.0	180.0
d	1.489	1.539	1.552	1.552	1.552	1.564	1.564	0.0	180.0
g	1.457	1.537	1.560	1.541	1.562	1.576	1.558	3.6	132.5
h	1.458	1.534	1.558	1.541	1.558	1.571	1.542	6.7	132.0
i	1.445	1.536	1.557	1.540	1.562	1.573	1.543	6.0	130.1

II.2.2.6.3.1.3.2 Tripletstruktur **117T**

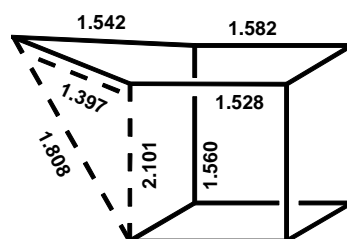
Die Tripletstrukturen **117T** zeichnen sich durch die erwartete Verlängerung der C1-C2-Bindung aus. Die Pyramidalisierung des C1 ist ebenfalls noch vorhanden. Tabelle 26 zeigt, daß die Strukturen der Verbindungen **117c** und **117d** im Singulett- wie im Tripletgrundzustand identisch sind, was ein Beleg für die vollständige Entkopplung der Doppelbindungen in **117Sc** und **117Sd** ist.

Tab. 26: Ausgewählte Strukturdaten der Triplet-Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-ene **117T**

3T	C1-C2 [Å]	C1-C3 [Å]	C2-C5 [Å]	C2-C6 [Å]	C3-C4 [Å]	C4-C5 [Å]	C4-C6 [Å]	C2-C1-C3-C4 [°]	R ₁ -C1-C2-C4 [°]
a	1.497	1.523	1.556	1.551	1.556	1.564	1.566	0.9	160.5
b	1.491	1.529	1.555	1.548	1.554	1.564	1.565	1.1	156.2
c	1.492	1.529	1.550	1.550	1.553	1.565	1.565	0.0	180.0
d	1.490	1.538	1.552	1.552	1.552	1.564	1.564	0.0	180.0
g	1.498	1.527	1.552	1.546	1.555	1.565	1.567	2.2	143.5
h	1.486	1.524	1.555	1.550	1.553	1.552	1.554	0.9	161.0
i	1.497	1.529	1.552	1.545	1.553	1.554	1.556	2.3	144.1

II.2.2.6.3.1.4 Strukturen der Übergangszustände TS118

Die durch die Pyramidalisierung des C1 in den Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-enen **117** bereits angedeutete Bindungsverlängerung der Bindung C2-C5 setzt sich zum Erreichen des Übergangszustandes **TS118** fort. Die Abstände der brechenden Bindung C2-C5 sind auf Werte von 1.7 Å bis 1.8 Å geweitet, während die sich ausbildende Bindung C1-C5 bei Abständen um 2.0 Å liegt. Der C1-C2-Abstand ist im Übergangszustand etwas kürzer als in **117**. Vergleicht man **TS118** wiederum mit dem von Koch berechneten Übergangszustand **TS123** der Umlagerung des 1(9)-Homocubens **122**, so erkennt man in den Längen der brechenden und sich bildenden Bindung umgekehrte Verhältnisse^[92]. Im Falle von **TS123** ist die brechende Bindung 2.1 Å lang, während die sich bildende Bindung schon eine Länge von 1.8 Å erreicht hat.



TS123

In den Abbildungen 26 und 27 ist gut erkennbar, daß die Wanderung des C5 zum C1 eine Inversion der Konfiguration am C1 zur Folge hat. Die Substituenten am C1 sind nur noch leicht aus der Ebene C1-C2-C6 gedreht.

Tab. 27: Ausgewählte Strukturdaten der Übergangszustände **TS118**

TS118	C1-C2 [Å]	C1-C3 [Å]	C1-C5 [Å]	C2-C5 [Å]	C2-C6 [Å]	C3-C4 [Å]	C4-C5 [Å]	C4-C6 [Å]	R ₁ -C1-C2-C6 [°]
a	1.395	1.522	2.056	1.773	1.555	1.563	1.558	1.542	172.3
b	1.409	1.528	2.067	1.770	1.558	1.555	1.553	1.540	179.5
c	1.422	1.535	2.060	1.847	1.559	1.544	1.541	1.536	174.8
d	1.412	1.533	2.079	1.796	1.556	1.555	1.553	1.538	177.7
g	1.389	1.521	2.061	1.815	1.566	1.554	1.545	1.541	178.8
h	1.404	1.513	2.022	1.802	1.556	1.559	1.542	1.529	171.9
i	1.398	1.514	2.034	1.853	1.565	1.552	1.530	1.526	178.5

II.2.2.6.3.1.5 Strukturen der Bicyclo[2.1.1]hexylidene **119**

II.2.2.6.3.1.5.1 Singulettstrukturen **119S**

Die Bindungswinkel der C_s -symmetrischen Bicyclo[2.1.1]hexylidene **119S** am Carbenzentrum C2 sind aufgrund der Ringspannung gegenüber offenkettigen Carbenen etwas verringert (vgl. $H-C-H = 102.4^\circ$ in Methylen^[93]). Das p-Orbital des C2 besitzt eine starke Wechselwirkung mit den darunter liegenden σ -Bindungen C1-C3 und C1-C5, die dadurch verlängert sind.

Tab. 28: Ausgewählte Strukturdaten der Singulett-Bicyclo[2.1.1]hexylidene **119S**

119S C_s	C1-C2 [Å]	C1-C3 [Å]	C2-C6 [Å]	C3-C4 [Å]	C4-C6 [Å]	C1-C2-C6 [°]
a	1.506	1.574	1.501	1.565	1.550	101.2
b	1.492	1.594	1.522	1.545	1.539	99.7
c	1.490	1.601	1.518	1.544	1.537	100.1
d	1.500	1.599	1.524	1.546	1.537	99.9
g	1.478	1.579	1.523	1.549	1.541	97.9
h	1.494	1.586	1.523	1.541	1.533	98.9
i	1.480	1.580	1.521	1.544	1.534	98.3

II.2.2.6.3.1.5.2 Triplettstrukturen **119T**

Die Triplettstrukturen **119T** besitzen ebenfalls C_s -Symmetrie und unterscheiden sich erwartungsgemäß nur wenig von den Singulettstrukturen **119S**. Die Ringspannung ermöglicht nur eine geringe weitere Aufweitung des Winkels am Carbenzentrum C1, so daß die Winkel C1-C2-C6 deutlich kleiner sind als in offenkettigen Triplettcarbenen (vgl. $H-C-H = 133.8^\circ$ im Methylen^[91]).

Die Bindungslängen der an C1 grenzenden Bindungen sind gegenüber den Längen in **119S** ebenfalls etwas verlängert. Die Wechselwirkung des nun besetzten p-Orbitals am C1 mit den

darunterliegenden σ -Bindungen C1-C3 und C1-C5 ist gegenüber **119S** abgeschwächt und bewirkt nur eine leichte Verlängerung dieser Bindungen.

Tab. 29: Ausgewählte Strukturdaten der Triplet-Bicyclo[2.1.1]hexylidene **119T**

119T C_s	C1-C2 [Å]	C1-C3 [Å]	C2-C6 [Å]	C3-C4 [Å]	C4-C6 [Å]	C1-C2-C6 [°]
a	1.497	1.574	1.505	1.559	1.566	106.1
b	1.503	1.580	1.503	1.556	1.565	106.8
c	1.499	1.590	1.505	1.556	1.564	107.1
d	1.504	1.586	1.501	1.555	1.564	107.0
g	1.498	1.564	1.503	1.561	1.568	105.2
h	1.496	1.577	1.504	1.549	1.563	106.0
i	1.497	1.568	1.504	1.552	1.563	105.2

II.2.2.6.3.1.6 Strukturen der Übergangszustände TS120

Die Strukturen der Übergangszustände **TS120** für die H-Wanderung zum Olefin **121** sind weitgehend unabhängig von den Brückenkopfsubstituenten. Abbildung 28 zeigt stellvertretend für alle Verbindungen **TS120** die Struktur des Grundkörpers **TS120a**.

Tab. 30: Ausgewählte Strukturdaten der Übergangszustände **TS120**

TS120	C1-C2 [Å]	C1-C3 [Å]	C2-C6 [Å]	C2-H1 [Å]	C3-C4 [Å]	C4-C6 [Å]	C6-H1 [Å]	H1-C6-C2-C1 [°]	H2-C6-C2-C1 [°]
a	1.549	1.572	1.417	1.368	1.570	1.529	1.271	107.7	170.6
b	1.555	1.578	1.414	1.368	1.567	1.528	1.271	107.7	170.5
c	1.553	1.585	1.412	1.369	1.566	1.527	1.270	107.6	170.5
d	1.565	1.584	1.414	1.367	1.566	1.528	1.271	107.7	170.7
g	1.541	1.565	1.415	1.371	1.571	1.530	1.270	107.4	170.4
h	1.552	1.572	1.412	1.366	1.561	1.527	1.270	107.8	170.4
i	1.540	1.567	1.412	1.368	1.565	1.526	1.271	107.6	170.2

Wie aus den Daten der Tabelle 30 hervorgeht, befindet sich das wandernde H-Atom H1 mit Abständen um 1.37 Å und 1.27 Å etwa in der Mitte zwischen den beiden C-Atomen C2 und C6. H1 ist um etwa 73° aus der Ebene C1-C2-C6-C4 gedreht, während der Diederwinkel von H2 nur noch um etwa 10° von dieser Ebene abweicht.

II.2.2.6.3.1.7 Strukturen der Bicyclo[2.1.1]hex-2(3)-ene **121**

Wie schon bei **TS120**, so sind auch die Strukturen der Bicyclo[2.1.1]hex-2(3)-ene **121** weitgehend unabhängig von den Substituenten und besitzen alle ähnliche Geometriedaten.

Wiederum ist in Abbildung 28 nur der Grundkörper **121a** stellvertretend dargestellt. Die Moleküle besitzen je nach Substituentenmuster C_s- bzw. C_{2v}-Symmetrie.

Tab. 31: Ausgewählte Strukturdaten der Bicyclo[2.1.1]hex-2(3)-ene **121**

121 C _s	C1-C2 [Å]	C1-C3 [Å]	C2-C6 [Å]	C3-C4 [Å]	C4-C6 [Å]	C1-C2-C6 [°]	C2-C6-C4 [°]
a (C _{2v})	1.537	1.569	1.339	1.569	1.537	103.3	103.3
b	1.543	1.574	1.338	1.565	1.536	103.8	103.1
c	1.544	1.584	1.338	1.563	1.534	103.9	103.5
d	1.549	1.584	1.338	1.564	1.535	103.9	103.4
g = h	1.537	1.557	1.338	1.571	1.537	102.2	103.2
i (C _{2v})	1.536	1.562	1.337	1.562	1.536	102.3	102.3

II.2.2.6.3.2 Energien

Betrachtet man zunächst in Tabelle 32 die relativen Energien der Singulettstrukturen bezogen auf das stabilste Isomer **121**, so fällt am meisten auf, daß die H-Wanderung von **119S** nach **121** unabhängig von den jeweiligen Substituenten ist. Die Aktivierungsenergie beträgt etwa 12.7 kcal und bringt von **119S** aus gesehen eine Stabilisierung von etwa 51 kcal. *Sulzbach et*

al. berechneten für die Barriere von **119Sa** via **TS120a** nach **121a** eine ähnliche Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger = 16.2$ kcal mit dem BHandHLYP/DZP-Verfahren^[69].

Tab. 32: Relative Singulett-Energien B3LYP 6-311G(d,p)//B3LYP 6-31G(d) bezogen auf **121** in kcal/mol

	115S	ΔE	TS116	ΔE	117S	ΔE	TS118	ΔE	119S	ΔE	TS120	121
a	-	-	-	-	60.4	9.8	70.2	-18.2	52.0	12.6	64.6	0.0
b	80.8	6.3	87.1	-29.6	57.5	6.8	64.3	-13.1	51.2	12.7	63.9	0.0
c	74.6	6.2	80.8	-36.5	44.3	14.7	59.0	-8.9	50.1	12.6	62.7	0.0
d	81.8	-0.2	81.6	-29.0	52.6	15.5	68.1	-16.4	51.7	12.4	64.1	0.0
g	74.4	7.1	81.5	-23.5	58.0	9.0	67.0	-14.3	52.7	12.4	65.1	0.0
h	84.8	0.0	84.8	-27.4	57.4	9.4	66.8	-14.7	52.1	13.1	65.2	0.0
i	71.1	8.0	79.1	-24.8	54.3	8.4	62.7	-10.8	51.9	13.2	65.1	0.0

Die Aktivierungsenergie der Carbene **115Sb** und **115Sc** zum Erreichen der Übergangszustände **TS116b** und **TS116c** ist nahezu identisch und spiegelt die bereits besprochenen geometrischen Verhältnisse wieder, die für den Phenylrest eine der Methylgruppe ähnliche Stabilisierungsfunktion ergaben.

Die Korrektur der Energien um den Betrag der Nullpunktsenergie senkt **TS116d** energetisch unter **115Sd** und **TS116h** auf gleiche Höhe wie **115Sh**, so daß keine Barriere zu den Olefinen **117Sd** und **117Sh** existiert.

Die Umlagerung der Brückenkopfolefine **117S** wird stark von den Substituenten beeinflusst. Die Aktivierungsenergie für **117Sc** und **117Sd** ist im Vergleich durch die starke mesomere bzw. hyperkonjugative Stabilisierung der Substituenten deutlich höher. Auffällig ist außerdem, daß das 1-Silylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden **119Sd** und das 1,4-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden **119Si** thermodynamisch nur wenig günstiger sind als die entsprechenden Olefine. Das phenylsubstituierte **119Sc** ist sogar um 5.2 kcal ungünstiger. Die Energiedifferenz ΔE (**TS118i-117Si**) ist nur etwas geringer als ΔE (**TS118g-117Sg**) und ΔE (**TS118h-117Sh**), so daß der energetische Abstand von nur 2.4 kcal zwischen **117Si** und **119Si** im Vergleich mit den Monohalogenderivaten hauptsächlich auf eine Destabilisierung von **119Si** zurückführbar ist.

Die Singulett-Triplett-Abstände der Verbindungen **115**, **117** und **119** sind in Tabelle 33 aufgelistet. Erwartungsgemäß besitzen die halogensubstituierten Carbene **115g** und **115i** einen Singulett-Grundzustand und das phenylsubstituierte Carben **115c** einen Triplett-Grundzustand. Der berechnete Wert für **115d** ist in Tabelle 33 eingeklammert, da **115Sd** kein echtes Minimum darstellt und somit der berechnete Singulett-Triplett-Abstand nicht korrekt ist. Die Verbindung **115h** besitzt wie **115b** ebenfalls einen Triplett-Grundzustand. Berechnungen des Singulett-Triplett-Abstandes von Methylen (B3LYP/TZ2P//B3LYP/6-31G*) ergaben einen Wert von 11.32 kcal/mol zu Gunsten des Triplets^[53]. Messungen jedoch ergaben nur einen Abstand von 9.05 ± 0.06 kcal/mol, so daß die berechneten Werte um etwa 2.3 kcal von den Gemessenen abweichen^[94]. Korrigiert man die hier erhaltenen Werte um diese 2.3 kcal so erhält man für **115b** jetzt einen Singulett-Grundzustand. *Sulzbach et al.* zeigten, daß eine tert-Butyl-Gruppe einen großen stabilisierenden Effekt von 17.8 kcal auf den Singulettzustand eines Carbens durch Hyperkonjugation ausübt^[53], während der Triplettzustand davon nur wenig profitiert. Der Bicyclo[1.1.1]pentan-Käfig ist durch seine Starrheit nicht in der Lage eine ähnlich gute hyperkonjugative Stabilisierung zu ergeben. In Verbindung mit der Methylgruppe aber, die über ihre Protonen ebenfalls hyperkonjugativ stabilisiert, wird der Singulettzustand dennoch zum Grundzustand abgesenkt.

Tab. 33: Singulett-Triplett Abstände von **115**, **117** und **119** in kcal/mol

	$\Delta E_{115T-115S}$	$\Delta E_{117T-117S}$	$\Delta E_{119T-119S}$
a	-	-0.7	-13.5
b	1.7	-0.8	-12.2
c	6.4	0.0	-12.3
d	(14.9)	0.1	-10.9
g	-6.8	-2.5	-13.1
h	4.0	-1.4	-10.7
i	-6.9	-4.2	-12.6

Die Brückenkopfolefine **117** besitzen bis auf **117c** und **117d** einen Singulett-Grundzustand, die Energieunterschiede sind jedoch durch die starke Verdrillung und Entkopplung der

Doppelbindung gering. Die vollständige Entkopplung der Doppelbindung in **117c** und **117d** führt schließlich zu einer Entartung des Singulett- und des Triplettzustands.

Die cyclischen Carbene **119**, deren Möglichkeit zur Winkelaufweitung durch die Ringspannung nur begrenzt vorhanden ist, besitzen dementsprechend alle einen Singulett-Grundzustand.

II.2.2.6.4 Berechnungen zu den Konkurrenzreaktionswegen der Carbene **115b**, **115e** und **115f**

Die Reaktionen der Verbindungen **106b**, **106f** und **106e** zeigten das Auftreten von Konkurrenzreaktionen zur C-C-Insertion in den Bicyclo[1.1.1]pentan-Käfig. So lieferte die Reaktion von **106b** neben den Produkten der C-C-Insertion auch 3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-ylethen **107** als formales Produkt einer 1,2-H-Wanderung. Die Reaktion von **106f** erbrachte **110** als Konkurrenzprodukt einer C-H-Insertion in eine Methylgruppe des *tert*-Butyl-Restes und die Reaktion von **106e** lieferte ausschließlich das Produkt einer Wolff-Umlagerung.

Im folgenden wurden die Mechanismen dieser Konkurrenzwege mit *ab initio*- und semiempirischen Methoden an den Modellverbindungen **115b**, **115e** und **115f** untersucht und die Ergebnisse mit den Experimenten verglichen.

II.2.2.6.4.1 1,2-H-Wanderung in **115b**

Sulzbach et al. untersuchten die verschiedenen Möglichkeiten der H-Wanderung in Ethylmethylcarben und erhielten mit dem CCSD(T)/DZP-Verfahren eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 8.5$ kcal/mol für die Wanderung eines Protons aus der Methylgruppe zum 1-Buten. Nach dem BeckeHandHLYP/DZP-Verfahren betrug die Barriere sogar $\Delta G^\ddagger = 10.7$ kcal/mol^[69]. Überträgt man dieses Ergebnis auf die Wanderung eines Protons aus der Methylgruppe von **115Sb**, so sollte die Bildung des Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylethens **124** mittels

einer 1,2-H-Wanderung durch den Unterschied der Aktivierungsenergien von 2.2 bzw. 4.4 kcal/mol nur in Spuren beobachtbar sein. Für einen besseren Vergleich der hier mit Becke3LYP/6-311G(d,p)//Becke3LYP/6-31G(d) berechneten Aktivierungsenergie der Käfiginsertion wurde der Übergangszustand **TS125** und **124** auf dem gleichen Niveau berechnet.

Die Berechnungen ergaben eine Aktivierungsenergie von 7.1 kcal/mol. Die Differenz zur Aktivierungsenergie der Insertion zum Brückenkopfolefin **117Sb** beträgt 0.8 kcal/mol, so daß eine Konkurrenz beider Reaktionen experimentell beobachtbar sein muß. Die in Kapitel II.2.2.5.1 angedeutete Möglichkeit, **110** könne auch durch eine *Shapiro*-Reaktion entstanden sein, wird durch diese Ergebnisse zwar nicht widerlegt, stellt sich nun aber als deutlich unwahrscheinlicher dar.

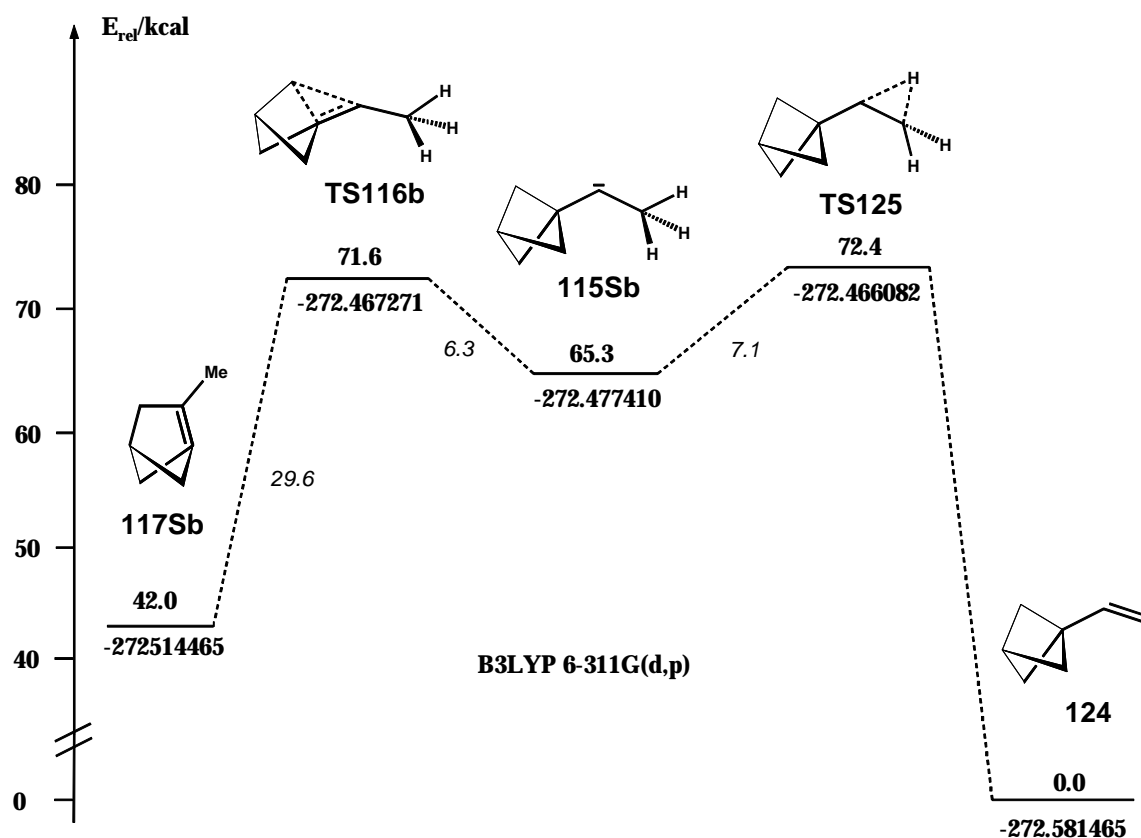


Abb. 31: Absolute und relative Energien der Konkurrenzwege von **115Sb**

II.2.2.6.4.2 Cyclopropanbildung bei 115f

Für einen Vergleich der Aktivierungsenergien der C-C-Insertion in den Bicyclo[1.1.1]pentan-Käfig und der C-H-Insertion in eine Methylgruppe des *tert*-Butyl-Restes unter Cyclopropanbildung wurden das Carben **115Sf**, sowie die Übergangszustände **TS116f** und **TS126** berechnet. Auf die Berechnung der Endpunkte, dem 1-(Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan **127** und dem 2-*tert*-Butylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en **117f** wurde aufgrund der Größe der Moleküle und dem damit verbundenen hohen Rechenaufwand verzichtet. Die Geometrien wurden ebenfalls mit Becke3LYP/6-31G(d) optimiert, die Energien durch Becke3LYP/6-311G(d,p)-*single point*-Rechnungen ermittelt und um die Nullpunktsenergie korrigiert.

Wiederum waren es *Sulzbach et al.*, die die Cyclopropanbildung beim Di-*tert*-butylcarben untersuchten^[69]. Sie berechneten mit BLYP/DZd eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 5.45$ kcal/mol, was in sehr gutem Einklang mit der hier berechneten Aktivierungsenergie von 5.5 kcal steht.

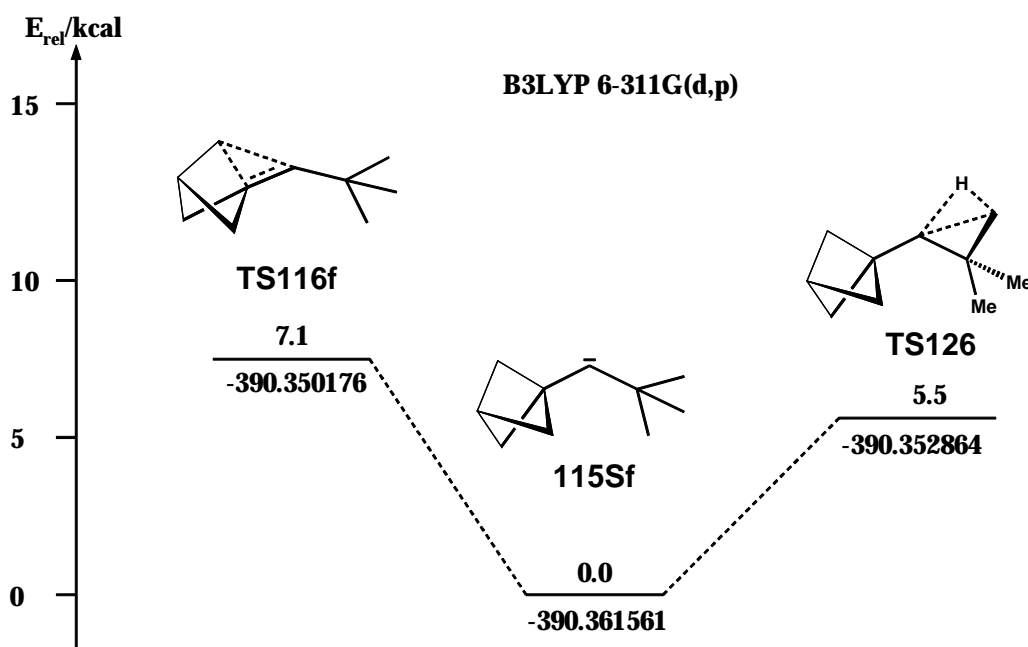


Abb. 32: Absolute und relative Energien von **115Sf**, **TS116f** und **TS126**

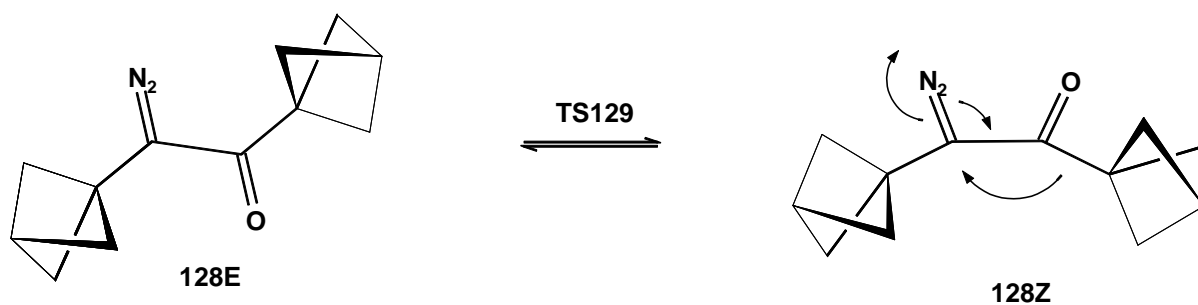
Das Ergebnis zeigt, daß beide Reaktionen eine sehr ähnliche Aktivierungsenergie besitzen, wobei die Cyclopropanbildung um 1.6 kcal günstiger ist als die Insertionsreaktion in den Bicyclo[1.1.1]pentan-Käfig. Dies widerspricht zwar quantitativ dem experimentell gefundenen Produktverhältnis, bei dem das C-C-Insertionsprodukt den größeren Anteil bildet, qualitativ jedoch gibt es die beobachtete Konkurrenz der beiden Reaktionen richtig wieder.

II.2.2.6.4.3 Wolff-Umlagerung von 115e

Für das Ergebnis der thermischen Reaktion von **106e** wurden in Kapitel II.2.2.5.4 zwei mögliche Reaktionswege vorgeschlagen. Einerseits könnte eine konzertierte Reaktion aus der s-Z-Konformation des Diazoketons **128** ohne dem Auftreten eines Carbens erfolgen, so daß eine Insertion in den Käfig nicht möglich ist. Andererseits besteht die Möglichkeit einer wesentlich geringeren Aktivierungsbarriere der H-Wanderung gegenüber der Insertion, so daß sie kinetisch bevorzugt abläuft.

Aufgrund der Größe des Moleküls wurden hier zur Abschätzung, welche der beiden Möglichkeiten zutreffen könnte, sowohl semiempirische als auch *ab initio*-Methoden an Modellsystemen eingesetzt.

Bodot und *Kaplan* formulierten den konzertierten Mechanismus der Wolff-Umlagerung durch einen Rückseitenangriff der wandernden Gruppe auf den Diazokohlenstoff^[88]. Zwingend notwendig dafür ist eine s-Z-Konformation des Diazoketons **128**, welche allerdings bei sperrigen Resten, wie beispielsweise im Di-*tert*-butyldiazoketon, thermodynamisch benachteiligt sein sollte.



Geometrieoptimierungen der s-Z-Konformation **128Z**, der s-E-Konformation **128E** und dem Übergangszustand **TS129** wurden auf HF/3-21G durchgeführt und die Energien durch B3LYP/6-31G(d)-*single point*-Rechnungen bestimmt. Wie bei allen vorangegangenen Berechnungen wurde die *tert*-Butyl-Gruppe in 3-Stellung des Käfigs durch H ersetzt.

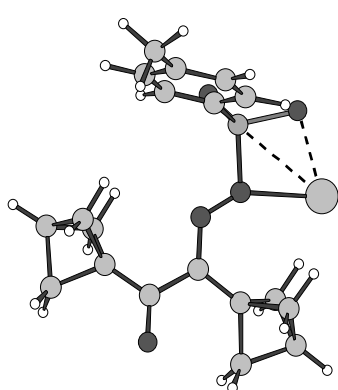
	128E	TS129	128Z
B3LYP/6-31G(d)	-649.952335	-649.930876	-649.944724
E _{rel} [kcal]	0.0	13.5	4.8

Tab. 34: Absolute und relative Energien für **128E**, **TS129** und **128Z**

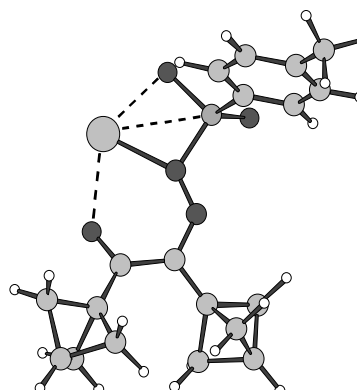
Wie erwartet, ist die s-E-Konformation **128E** energetisch um 4.8 kcal/mol günstiger, die Rotationsbarriere von **128E** nach **128Z** beträgt 13.5 kcal/mol und 8.7 kcal/mol für die Rückreaktion.

Die Berechnungen zeigen, daß bei den Reaktionstemperaturen von 130°C eine sehr rasche Rotation erfolgen kann, so daß ein Rückseitenangriff und damit eine konzertierte Reaktion möglich sein sollte.

Die s-Z-Konformation ist außerdem in den Salzen der Edukte vorgebildet. Semiempirische Rechnungen mit dem AM1/MNDO-Verfahren^[95] an den Verbindungen **130** und **131** zeigen dies deutlich. So besitzt das Lithiumatom in **131** eine zusätzliche intramolekulare Koordination an ein Sauerstoffatom, die eine Stabilisierung von 3.7 kcal/mol bringt.



130



131

Zur Bestimmung der Aktivierungsbarrieren der H-Wanderung und der C-C-Insertion des Carbens wurde als Modellsystem das (Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl)formylcarben **115Se** gewählt. Es stellte sich nach Optimierung mit B3LYP/6-31G(d) als stationärer Punkt auf der Hyperfläche heraus. Die Frequenzanalyse ergab keine imaginäre Frequenz. Die Übergangszustände **TS116e** der C-C-Insertion und **TS132** der H-Wanderung konnten ebenfalls eindeutig lokalisiert werden. In Abbildungen 33 und 34 sind die Strukturen, sowie die absoluten und relativen Energien abgebildet.

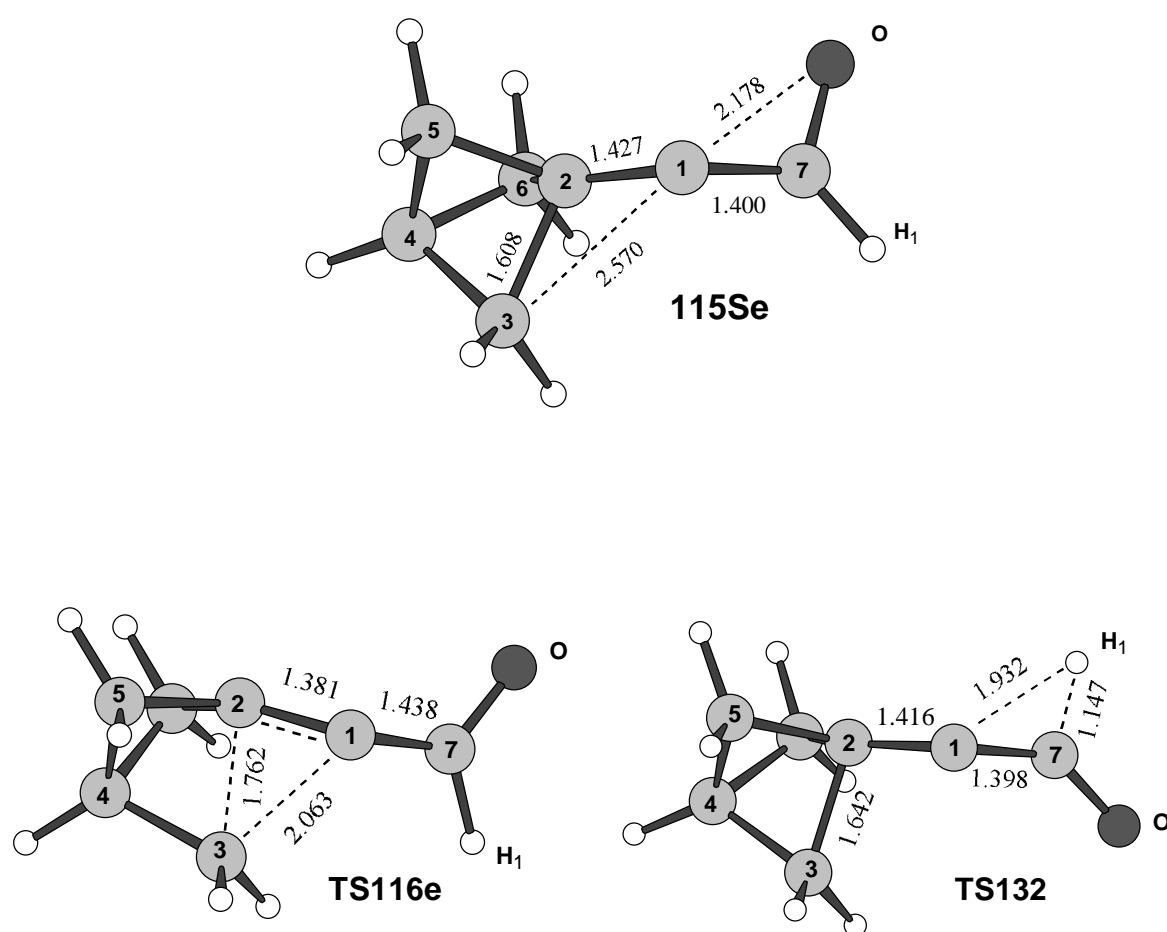


Abb. 33: Strukturen von **115Se**, **TS116e** und **TS132**

Auffällig an der Struktur des Carbens **115Se** ist die hyperkonjugative Wechselwirkung des p-Orbitals am Carbenkohlenstoff C1 mit dem Sauerstoff und mit der dazu antiperiplanaren σ -Bindung des Käfigs. Eine zweite Konformation mit einer Wechselwirkung des Protons statt des Sauerstoffs konnte nicht gefunden werden. Statt dessen entspricht diese Struktur dem Übergangszustand **TS132**. Die Konformation von **TS116e** bezüglich der Wechselwirkungen des Sauerstoffs mit C1 hingegen ist im Vergleich mit **115Se** erhalten geblieben. Die Aktivierungsenergie zum Erreichen von **T116e** beträgt 7.5 kcal/mol, während **TS132** nur 1.8 kcal/mol über **115Se** liegt.

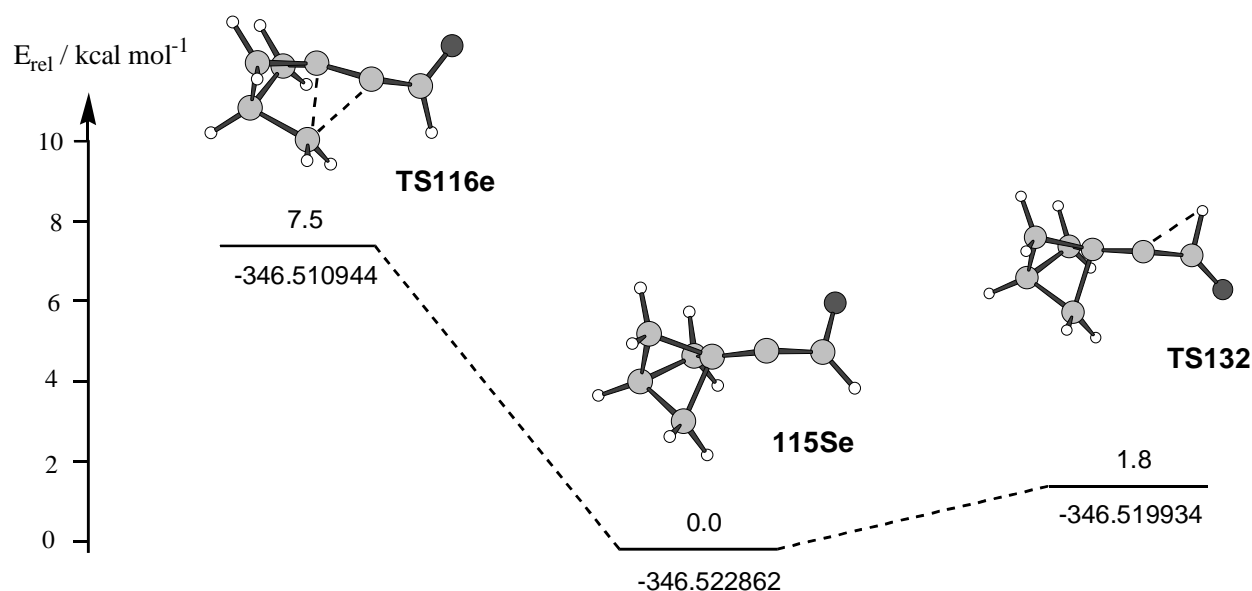
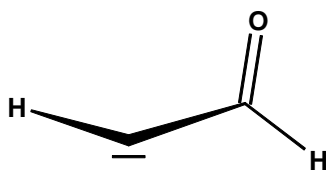


Abb. 34: Absolute und relative Energien von **115Se**, **TS116e** und **TS132**

Aus den vorangegangenen Rechnungen ergibt sich, daß das Carben **115Se** einen stationären Punkt auf der Hyperfläche darstellt. **115Se** lagert dann mit einer sehr kleinen Aktivierungsbarriere zum Keten um. Dieser Befund ist jedoch mit Vorsicht zu bewerten. *Schaeffer et al.* zeigten durch Berechnungen am Formylmethylen **133** mit verschiedenen Verfahren, daß eine gute und eindeutige Beschreibung dieses Carbens und des Mechanismus der Wolff-Umlagerung nur auf höchstem Niveau (CCSD(T)) gelingt^[96]. So konnten sie beispielsweise mit dem Becke3LYP-Verfahren keinen stationären Punkt für **133** lokalisieren.



133

Zusammenfassend läßt sich auch aus den Ergebnissen der Berechnungen keine Entscheidung treffen, ob die Wolff-Umlagerung in diesem Falle über das Carben oder nach einem konzertierten Mechanismus abläuft. Es wird jedoch deutlich, daß sie im Falle des Carbenwegs energetisch gegenüber der C-C-Insertion in den Bicyclo[1.1.1]pentan-Käfig bevorzugt ist.

Präzisere Aussagen über den Mechanismus werden vielleicht in Zukunft durch den Einsatz schnellerer und größerer Rechner möglich sein, die eine Berechnung dieser großen Moleküle auf sehr hohem Niveau zulassen.

II.2.3 Fazit

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Umlagerungen der Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylcarbene zeigen, daß die Reaktionskaskade zurecht die Bezeichnung Carben-Olefin-Carben-Umlagerung besitzt. Die unter Gasphasenpyrolyse-Bedingungen durchgeführten Reaktionen ergaben dabei die Produkte **84**, deren Bildung durch H-Wanderung aus den entsprechenden Carbenen **16** literaturbekannt sind. Weiterhin kann durch die Bildung der typischen Carbenreaktionsprodukte **107** und **110**, im Einklang mit den Berechnungen, das Auftreten „freier“ Carbene während der Reaktion angenommen werden. Die Ergebnisse der Rechnungen untermauern den vorgeschlagenen Mechanismus der Umlagerung und liefern die Erklärung für das Fehlen der Olefine **84** in den Experimenten von *Bunz*, *Herpich* und *Ströter*^{[18],[20]}. Die Aktivierungsenergien der H-Wanderung von den berechneten Modellcarbenen **119** zu den Olefinen **121** betragen etwa 12.5 kcal/mol. Die in Tieftemperaturexperimenten erzeugten, zu **119** analogen Carbene sollten dadurch eine ausreichend lange Lebensdauer für

intermolekulare Abfangreaktionen besitzen, so daß die H-Wanderung zu den Olefinen **84** nicht beobachtet wird.

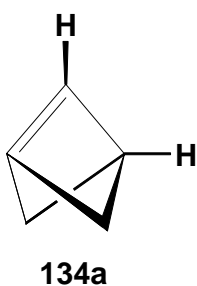
Der Einfluß der Substituenten macht sich stark im Singulett-Triplett-Splitting der Carbene und der Brückenkopfolefine bemerkbar. Während die Halogencarbene **115g** und **115i** Singulettgrundzustände besitzen, ist ein Ablauf der Umlagerungsreaktion bei den Alkylbicyclo[1.1.1]pent-1-ylcarbenen und besonders dem Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylphenylcarben **115c** auf der Tripletthyperfläche nicht ausgeschlossen. Die gute Zugänglichkeit des Diazomethans **83c** stellt eine hervorragende Ausgangsbasis für künftige Studien einer Triplettreaktion in Lösung und mit geeigneten Abfängern dar.

Aus den Berechnungen geht weiterhin hervor, daß die Brückenkopfolefine **117c**, **117d** und **117i** die höchsten Aktivierungsbarrieren zur Umlagerung zu den entsprechenden Carbenen **119c**, **119d** und **119i** besitzen, die wiederum nur wenig stabiler sind. Sie sind deshalb die wohl geeignetsten Kandidaten für intermolekulare Abfangreaktionen. Bestätigung dafür finden sich in den Arbeiten von *Wiberg* und *Ströter*, die **117c** und **117i** abfangen konnten^{[18],[80]}.

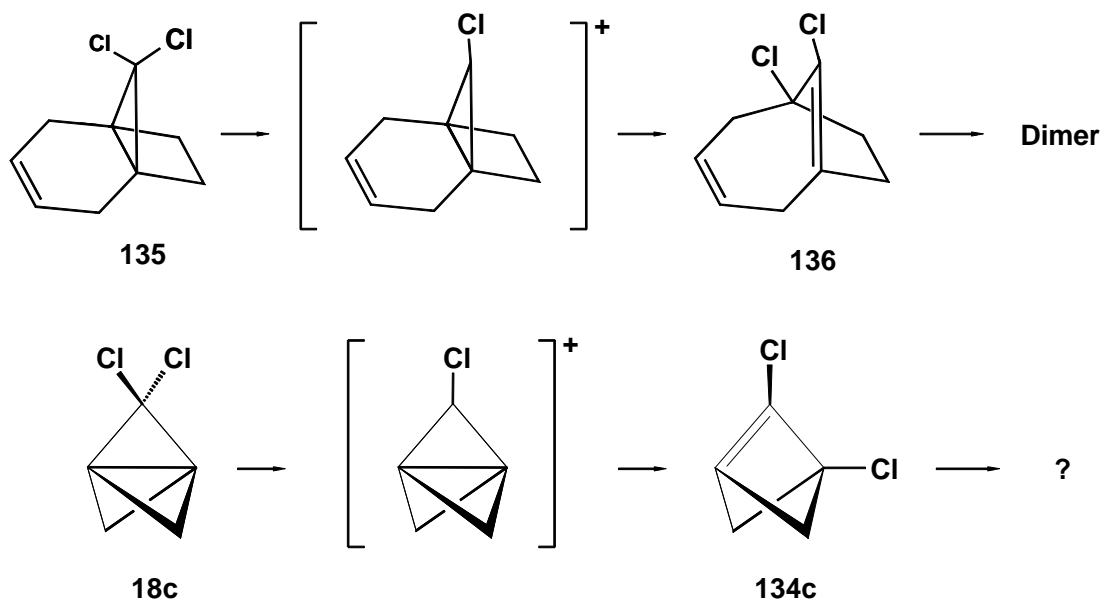
IV. Bicyclo[1.1.1]pent-1(2)-en

IV.1 Einführung

Das um eine CH_2 -Einheit kleinere Homologe **134a** des Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-ens **15a**, stellt das kleinste mögliche Brückenkopfolefin ohne Nullbrücke dar. Eine Darstellung oder ein Nachweis dieses hochgespannten Olefins wurde bisher noch nicht beschrieben.



Warner fand bei der Darstellung des 9,9-Dichlortricyclo[4.2.1.0^{1,6}]nonans **135**, daß dieses in polaren Lösungsmitteln innerhalb weniger Minuten dimerisierte^[97]. Er erklärte dies mit dem intermediär auftretenden Brückenkopfolefin **136**, welches sich durch eine ionische Chlorwanderung gebildet haben sollte.



Michl stellte das thermisch hochlabile 2,2-Dichlortricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan **18c** dar, das in reiner Form rasch polymerisierte^[98]. Die Untersuchung ergab neben dem erwarteten Kettenpolymeren auch einen hohen Anteil nicht identifizierbaren Materials. *Michl* formulierte ebenfalls eine ionische Umlagerungsreaktion als einen möglichen Mechanismus für die beobachtete, für [1.1.1]Propellane atypische Polymerbildung.

Schleyer et al. berechneten 1981 die *olefinic strain* (OS) einer Vielzahl von Brückenkopfolefinen mit MM⁺-Kraftfeld-Methoden^[99]. Sie fanden für **134a** eine OS von 21 kcal/mol und eine Spannungsenergie von 106 kcal/mol. Diese Befunde wurden allerdings von *Warner* angezweifelt, der nicht glaubte, ein trans-Cyclobuten-System könne ein Minimum auf einer Energiehyperfläche darstellen^[14a].

In dieser Untersuchung sollte zunächst überprüft werden, ob es sich bei **134a** um ein Minimum auf der C₆H₅-Hyperfläche handelt und wie dessen thermodynamische Stabilität gegenüber anderen hochgespannten Isomeren ist.

Aus den Erkenntnissen der Umlagerungsreaktionen der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-ene und [n.1.1]Propellane sollten mögliche Zerfallswege von **134a** mit *ab initio*-Methoden untersucht werden.

Schließlich wurde nach Möglichkeiten gesucht, **134a** darzustellen, abzufangen oder über seine Zerfallsprodukte als reaktive Zwischenstufe zu identifizieren.

II.3.2 Thermodynamische Stabilität und Zerfallswege von **134a**

II.3.2.1 Thermodynamische Stabilität

Geometrieoptimierungen von **134a** mit UBecke3LYP/6-31G(d) führte zu einem Minimum, das durch Frequenzanalyse bestätigt wurde^[50]. Die Struktur von **134a** ist in Abbildung 35 gezeigt.

134a besitzt durch seine extrem verdrillte Doppelbindung, die mit 1.506 Å nahezu Einfachbindungslänge aufweist, einen hohen Diradikalcharakter. Eine CAS(2,2)/6-31G(d)-*single point*-Rechnung erbrachte eine Besetzung von nur 1.19 Elektronen im HOMO und 0.81 Elektronen im LUMO.

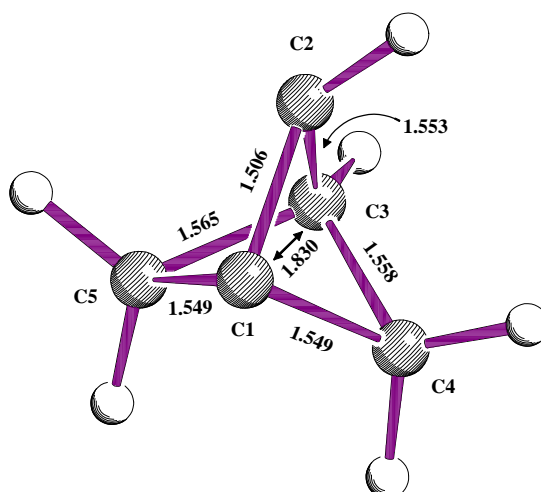
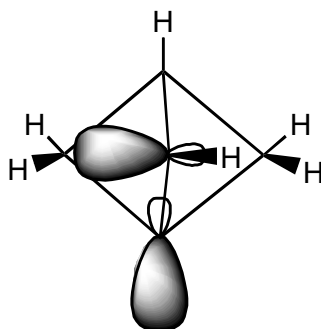


Abb. 35: UB3LYP/6-31G(d)-Struktur von **134a**

Die Bindungslängen und Bindungswinkel des starren Bicyclo[1.1.1]penten-Käfigs sind kaum gegenüber dem gesättigten Grundkörper **137** verändert, der Abstand der Brückenköpfe beträgt beispielsweise 1.830 Å. Gegenüber seinem Homologen **117a** besitzt **134a** nicht die Möglichkeit, eine bessere Überlappung der p-Orbitale durch eine Verzerrung des ungesättigten Bügels zu erhalten. Ein Blick von oben verdeutlicht, daß die p-Orbitale dadurch annähernd orthogonal stehen.



Eine NBO-Analyse zeigt, daß das nahezu einfach besetzte Orbital am C1 hohen s-Charakter trägt ($sp^{2.0}$), während das Orbital am C2 einen erhöhten p-Charakter ($sp^{4.4}$) besitzt^[65]. Der *back lobe* des sp^2 -Orbitals am C1 hat dabei eine starke Wechselwirkung mit den Bindungen C2-C3, C3-C4 und C3-C5. Es gibt ebenso eine Wechselwirkung des Orbitals am C2 mit den Bindungen C1-C4 und C3-C4.

Neben der Singulett-Geometrie von **134a** wurde auch die Triplett-Geometrie optimiert. Die Differenz Δ_{T-S} beträgt + 0.3 kcal/mol, beide Zustände sind nahezu entartet. Die Struktur zeigt

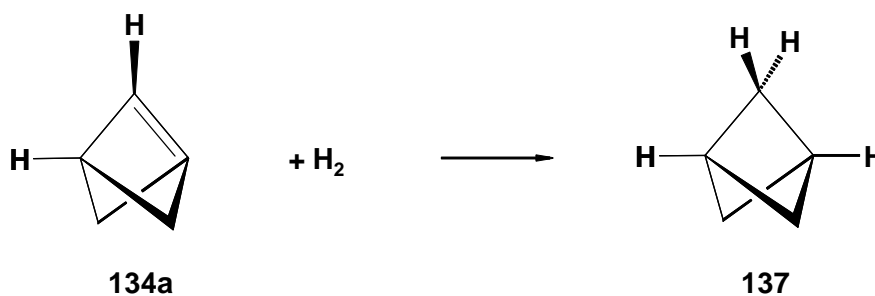
erneut die Starrheit des Käfigs, da sich gegenüber der Singulettstruktur nur wenige Veränderungen ergeben haben. Die Doppelbindung hat sich signifikant auf 1.523 Å verlängert und die Bindung C2-C3 ist im Vergleich zum Singulett auf 1.527 Å verkürzt..

In Tabelle 35 sind einige ausgewählte Daten von **134Sa**, **134Ta** und zum Vergleich die Daten des Bicyclo[1.1.1]pentan-Käfigs der Röntgenstruktur von **83c** aufgelistet.

Tab. 35: Ausgewählte Strukturdaten von **134Sa**, **134Ta** und **83c**

	C1-C2 [Å]	C1-C3 [Å]	C1-C4 [Å]	C1-C5 [Å]	C2-C3 [Å]	C3-C4 [Å]	C3-C5 [Å]	C1-C2-C3 [°]	H1-C2-C1 [°]	H1-C2-C1-C3 [°]
134Sa	1.506	1.830	1.549	1.549	1.553	1.558	1.565	74.0	126.7	124.3
134Ta	1.523	1.830	1.557	1.556	1.527	1.565	1.561	73.8	128.0	124.4
83c	1.556	1.883	1.556	1.554	1.550	1.561	1.552	74.6	114.7	112.4

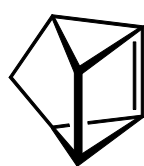
Wiberg berechnete 1983 die Spannungsenergie einiger Propellane über deren Hydrierwärmen^[75]. Er konnte beispielsweise die Spannungsenergie des [1.1.1]Propellans **18a** zu 103 kcal/mol bestimmen. Da *Wiberg* seine Berechnungen auf dem HF-Level unter Abschätzung der Korrelationsenergie durchführte, weicht der Wert etwas von der später experimentell bestimmten Spannungsenergie von 98 kcal/mol ab^[118].



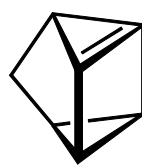
Überträgt man die Vorgehensweise *Wibergs* auf **134a**, so erhält man durch Hydrierung von **134a** zu **137** eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H_R = -95.3$ kcal/mol. Mit $\Delta H_f = 49.6$ kcal/mol für **137** ergibt sich somit $\Delta H_f = 144.9$ kcal/mol für **134a** und daraus eine Spannungsenergie von 140.2 kcal/mol^[100]. Nach der Definition von *Schleyer* ist die *olefinic strain* (OS) die Differenz der Spannungsenergien des Olefins und des gesättigten Grundkörpers^[99]. Die Spannungsenergie von **137** beträgt 66.6 kcal/mol, so daß sich eine OS von 73.6 kcal/mol für

134a ergibt^[75]. Dieser Wert ist deutlich größer als der von *Schleyer* mit Kraftfeldmethoden berechnete Wert von 21 kcal/mol.

Verglichen mit den OS einiger bereits aus geeigneten Vorstufen erzeugt und abgefangener Dehydroquadricyclane **9** und **138**^[101] oder Dehydrohomocubane **10** und **139**^{[10],[102]} liegt die OS von **134a** in der selben Größenordnung. Die durch den Einbau einer Doppelbindung in das Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüst resultierende zusätzliche Spannung sollte demnach ebenso groß sein, wie die in den Molekülen **9**, **10**, **138** und **139**, so daß aus der Sicht der Spannungsenergie eine Darstellung von **134a** ebenfalls möglich sein könnte.



9 (OS = 78.4)



138 (OS = 66.6)

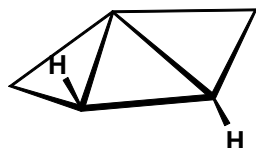


10 (OS = 65.9)



139 (OS = 59.7)

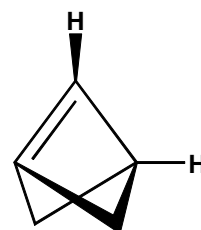
Neben **134a** existieren auf der C_6H_5 -Hyperfläche weitere hochgespannte Verbindungen die bereits isoliert oder nachgewiesen wurden. Beispiele sind das Tricyclo[2.1.0.0^{1,3}]pentan **140**^[103] oder das Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan **141**^[5].



140



141



134a

Ein Vergleich der absoluten und relativen Energien dieser mit Becke3LYP/6-311G(d,p)//Becke3LYP/6-31G(d) berechneten Moleküle (s. Tab. 36) zeigt, daß **134a** thermodynamisch wesentlich ungünstiger ist als seine Isomeren. Selbst zu **140**, das von *Wiberg* nur mit NMR-

Spektroskopie bei Temperaturen unter -55°C nachgewiesen wurde, besteht noch eine Differenz von $33.6 \text{ kcal/mol}^{[103]}$.

Tab. 36: Absolute und relative Energien B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) nach Korrektur um ZPE

	B3LYP/6-311G(d,p) [a.u.]	ΔE_{rel} [kcal/mol]
141	-193.957547	0.0
140	-193.915847	+ 26.2
134a	-193.862364	+ 59.8

Die Energiedifferenz des 1,9-Dehydrohomocubans **122** zum 3,4-Dehydrohomocuban **10**, die beide durch Abfangreaktionen in ihrer Existenz bestätigt wurden, beträgt $26 \text{ kcal/mol}^{[102]}$. Die Differenz von **117a** zum [2.1.1]Propellan **64**, einem nur in der Matrix nachweisbaren Molekül, beträgt 36.1 kcal/mol (vgl. Kap. II und III). Die Existenz von **117a** selbst wurde zwar noch nicht bewiesen, aber die einiger seiner Derivate^[18].

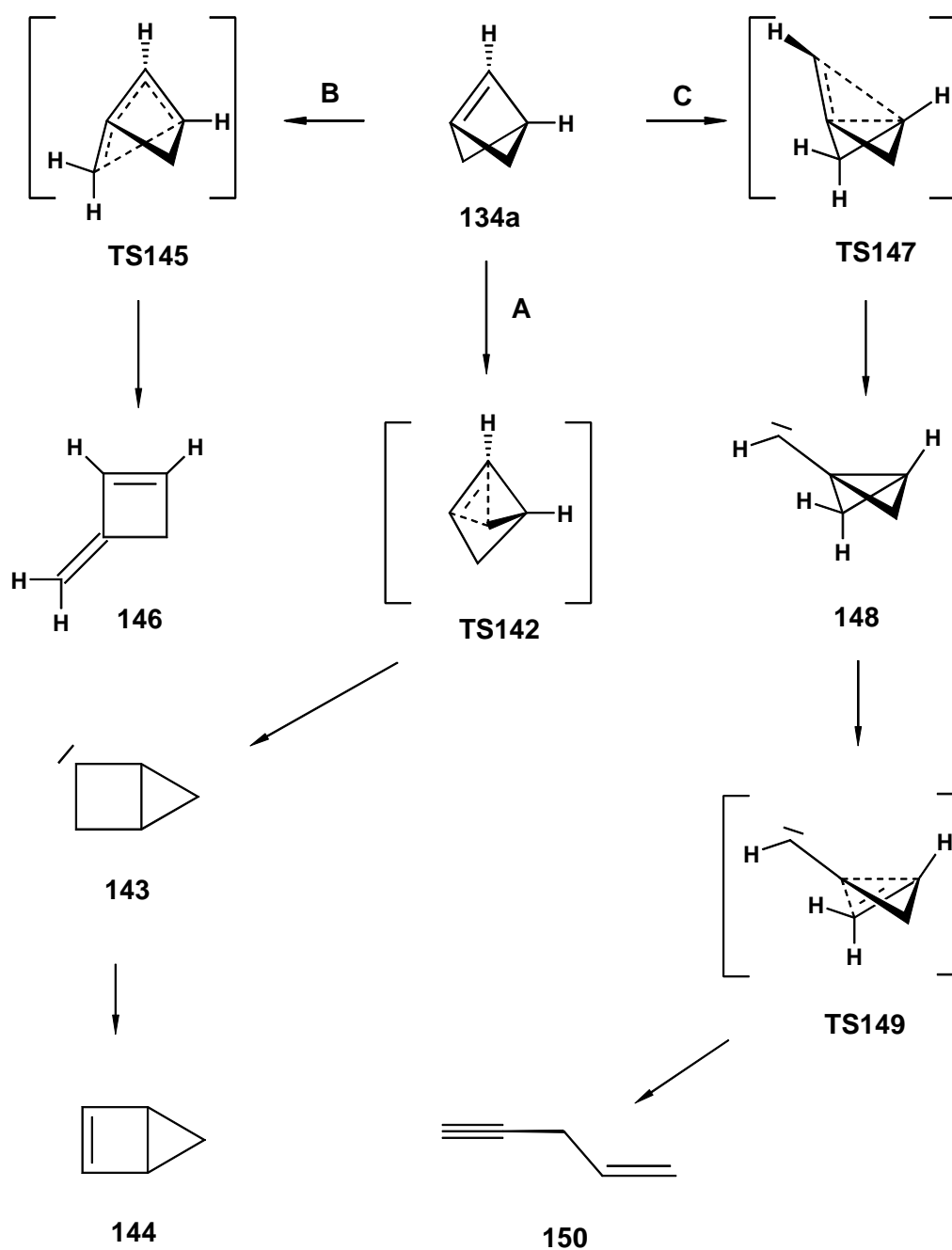
Eine Darstellung und Isolierung von **134a** ist angesichts dieser Zahlen unwahrscheinlich. Dennoch zeigen die Vergleiche, daß bei geeigneten Vorstufen ein Generieren von **134a** als kurzlebige, hochreaktive Zwischenstufe möglich sein könnte. Eine Nachweis von **134a** könnte dann entweder über Abfangprodukte oder über die Identifizierung seiner Umlagerungsprodukte erfolgen.

II.3.2.2 Theoretisch untersuchte mögliche Zerfallswege von **134a**

Folgende Umlagerungswege für **134a** wurden aus den bereits untersuchten Reaktionen des [1.1.1]Propellans **18a** und den Bicyclo[2.1.1]hex-2(3)-enen **117** abgeleitet und theoretisch untersucht:

1. Analog zu **117a** könnte **134a** eine Olefin-Carben-Umlagerung zum Bicyclo[2.1.0]pent-2-yliden **143** eingehen und anschließend durch eine 1,2-H-Wanderung zum Bicyclo[2.1.0]pent-2-en **144** abreagieren (Weg A).

2. Ein zweiter möglicher Zerfallsweg besteht in einer Cyclobuten-Butadien-Ringöffnungsreaktion, die über einen viergliedrigen Übergangszustand **TS145** zum Methylencyclobuten **146** führt (Weg B).
3. **134a** könnte auch durch eine Retro-Carben-Addition zum Bicyclo[1.1.0]but-1-ylmethylen **148** unter Ausbildung eines dreigliedrigen Übergangszustandes **TS147** zerfallen (Weg C). **148** reagiert bekanntermaßen anschließend zum Pent-4-en-1-in **150** ab^[104].



II.3.2.2.1 Ergebnisse

Die Geometrieoptimierungen ergaben stationäre Punkte für **146**, **148** und **150**, die durch Frequenzanalysen als Minima bestätigt wurden. Ebenso konnten die Übergangszustände **TS145**, **TS147** und **TS149** lokalisiert werden. Für **143** dagegen wurde kein lokales Minimum gefunden. Versuche, **143** mit anderen Verfahren zu optimieren, scheiterten ebenfalls, so daß Reaktionsweg A als möglicher Zerfallsweg von **134a** unwahrscheinlich ist.

Abbildung 36 zeigt die absoluten und relativen Energien der Verbindungen, wobei **146** als Referenzpunkt gewählt wurde.

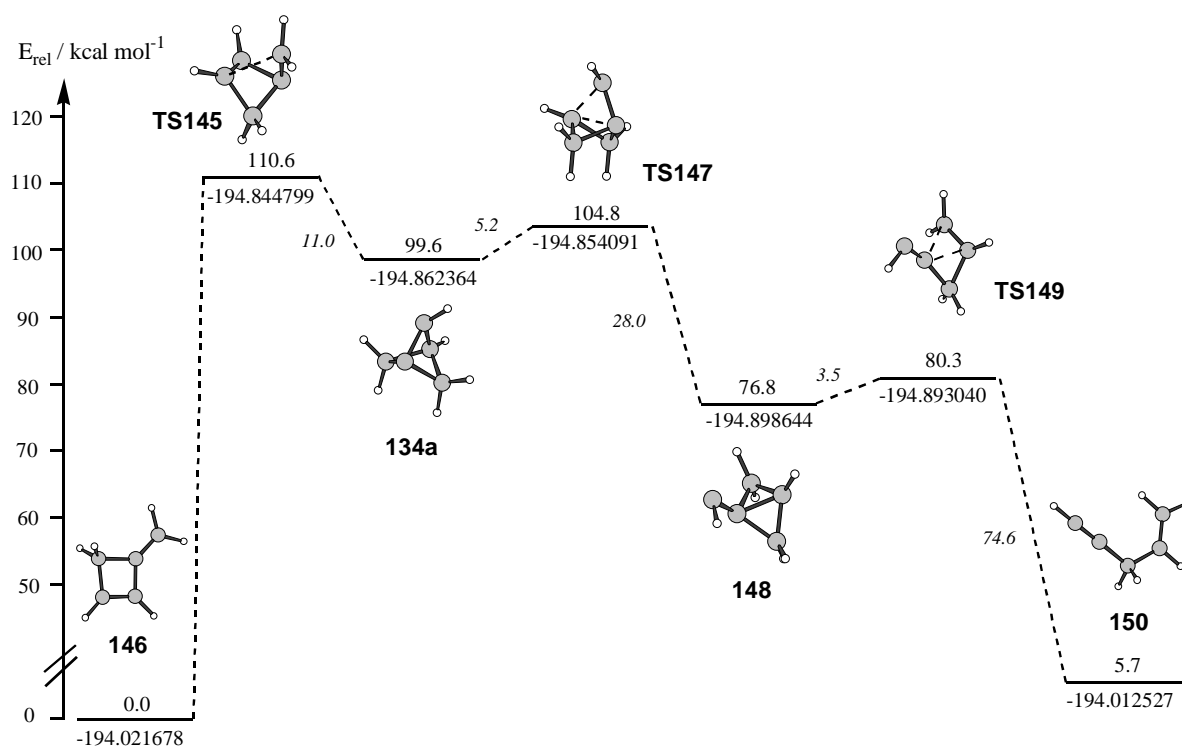
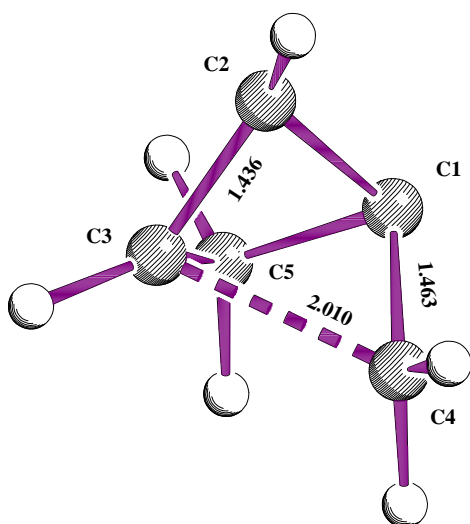


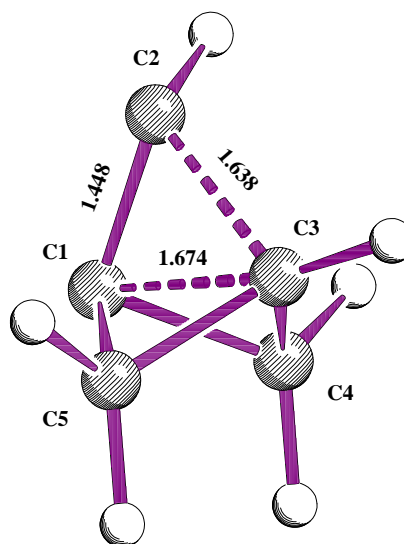
Abb. 36: Absolute und relative Energien B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)

Der Energieaufwand zum Erreichen von **TS145** beträgt 11.0 kcal und vollzieht sich unter Erweiterung der Bindung C3-C4 auf 2.010 Å. Gleichzeitig entfernen sich die Brückenköpfe voneinander und zwischen C2 und C3 bildet sich die Doppelbindung aus. Ähnlich wie bei der Umlagerung von **117** nach **119** wird die Bindung gebrochen, die auf der selben Seite liegt wie der Substituent an C2.

Die zweite Möglichkeit der Ringöffnung, dem Bruch der Bindung C2-C3 unter Ausbildung einer Bindung zwischen C1-C3, führt von **134a** mit einer Aktivierung von 5.2 kcal zu **TS147**. Die Umlagerungen werden hier hauptsächlich durch die Wechselwirkungen des nahezu einfach besetzten Orbitals am C1 kontrolliert. Diese ist mit der Wechselwirkung des Carben-p-Orbitals in den „nichtklassischen“ Strukturen des Methylencyclobutylidens **47a** und des Cyclobutylidens **58** vergleichbar (vgl. Kap. II.1.3.3.1, S. 34 ff). So sind die beiden Umlagerungsmöglichkeiten von **134a** der bei **47a** und **58** beobachteten Ringverengungsreaktion vom Ansatz her ähnlich. Durch die in **134a** noch zusätzlich vorhandenen Radikalzentren wird im Falle **TS145** keine Zentralbindung sondern die endocyclische Doppelbindung und im Falle **TS147** das Carbenzentrum statt der exocyclischen Doppelbindung gebildet.

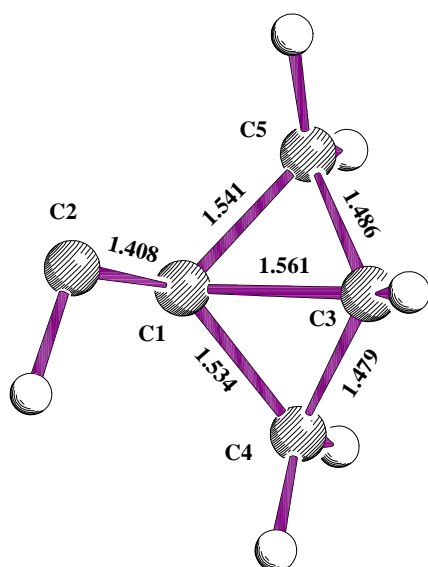
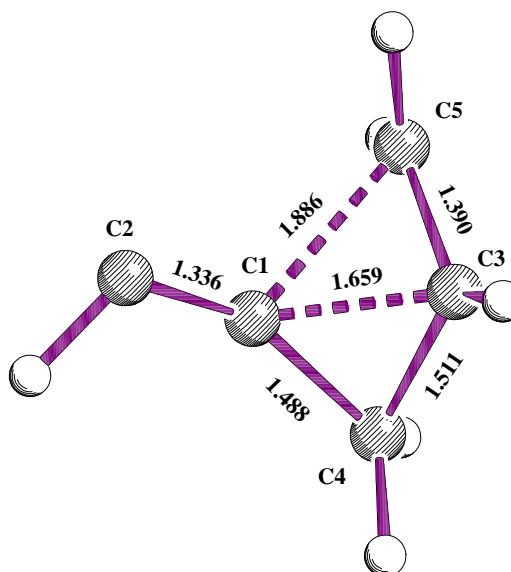


TS145



TS147

Das über **TS147** gebildete Carben **148** hat einen im Vergleich zum Bicyclo[1.1.0]butan **40a** kleineren Bindungswinkel des Substituenten am Brückenkopf C1. Der Winkel C2-C1-C3 ist mit 113.3° um etwa 10° gegenüber dem Winkel H1-C1-C2 in **40a** verkleinert. Er resultiert aus einer starken hyperkonjugativen Wechselwirkung der Bindung C1-C3 mit dem p-Orbital am C2.

**148****TS149**

Durch die sterische Fixierung des C2 über die Hyperkonjugation zur Bindung C1-C3 ergibt sich eine weitere Wechselwirkung des doppelt besetzten p-Orbitals am C2 mit der darunterliegenden Bindung C1-C5. Beide Bindungen C1-C3 und C1-C5 brechen beim Übergang zu **TS149**, der mit einer Aktivierung von 3.5 kcal erreicht wird. C5 dreht sich dabei so, daß der *endo*- Wasserstoff cis-ständig zu C4 in **150** wird.

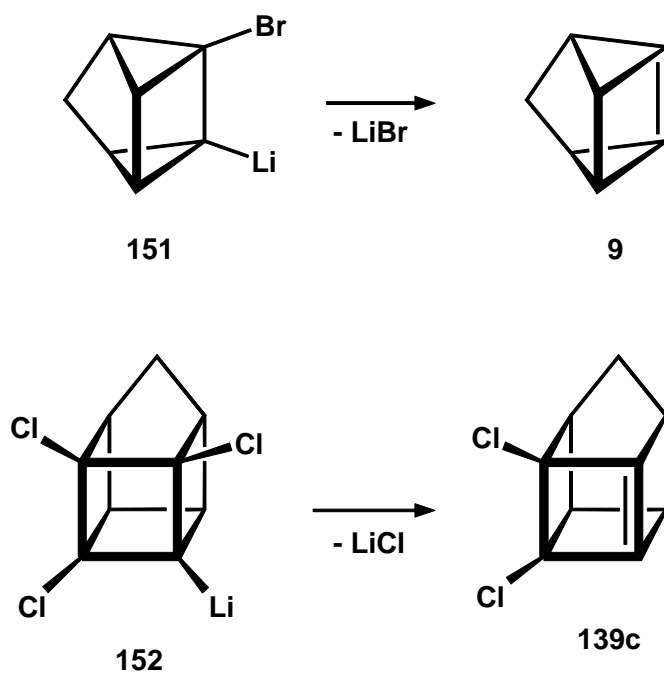
Die Berechnungen der Zerfallswege A, B und C von **134a** ergeben zusammenfassend folgendes Bild:

1. Der den Umlagerungen der Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-ene **117** analoge Umlagerungsweg A kann ausgeschlossen werden, da das Bicyclo[2.1.0]pent-2-yliden **143** kein Minimum auf der Hyperfläche darstellt.
2. Weg B und Weg C sind potentielle Wege des Zerfalls von **134a**, wobei Weg C über das Bicyclo[1.1.0]butylmethylen **148** um 5.8 kcal/mol günstiger ist als Weg B.
3. Die sehr geringe Aktivierungsenergie der weiteren Umlagerung sollte ein Abfangen von **148** durch intermolekulare Reaktionen erschweren bzw. unmöglich machen, so daß **150** im Falle einer experimentellen Darstellung von **134a** als Endprodukt der Reaktion isolierbar sein könnte.

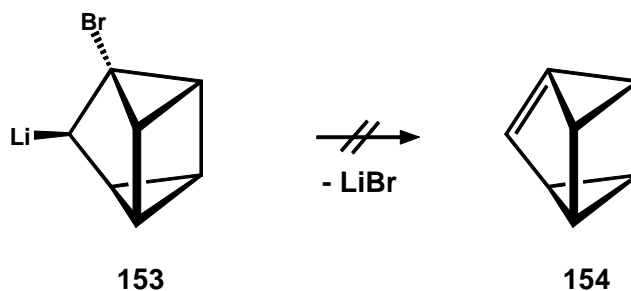
II.3.3 Syntheseversuch von 134a

II.3.3.1 Vorüberlegungen

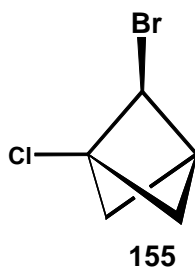
Allen Synthesestrategien zur Erzeugung hochgespannter Brückenkopfolefine ist die Notwendigkeit gemeinsam, die hohe Spannungsenergie aufbringen zu müssen. Die am häufigsten angewandte Methode ist die Salzeliminierung, bei der die hohe Bindungs- und Gitterenergie der Bildung von Alkalimetallhalogeniden ausgenutzt wird. Beispiele sind die Bildung von 1(5)-Dehydroquadricyclan **9**^[101] oder 3,4-Dichlor-2(5)-dehydrohomocuban **139c**^[102].



Die Salzeliminierung stößt an ihre Grenzen, wenn die Verdrillung des zu bildenden Olefins so groß ist, daß die freiwerdende Energie der Salzbildung für eine Eliminierung nicht mehr ausreicht. Ein Beispiel dafür ist das 3-Brom-2-chlorquadricyclan **153**, welches sich nicht zu **154** umsetzen läßt^[20d].



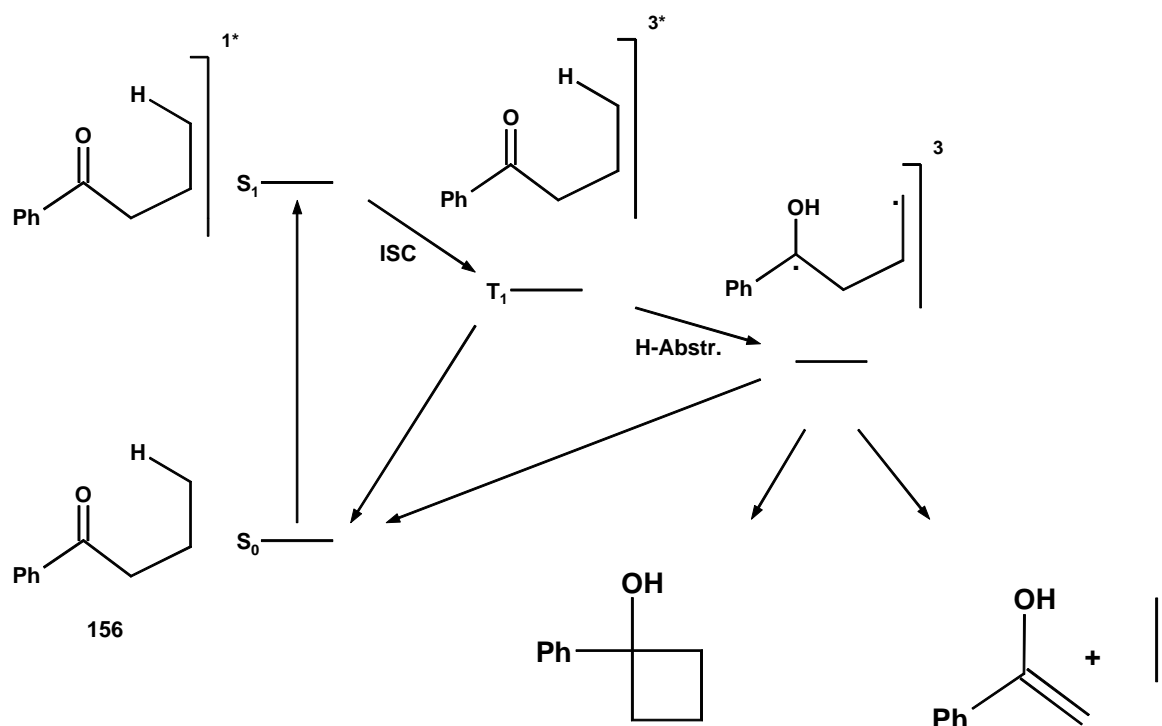
Die mögliche Vorstufe **155**, die durch LiCl-Eliminierung zu **134a** führt, wäre zum einen ein Molekül bei dem der Diederwinkel der Eliminierungspartner annähernd 90° beträgt, so daß eine Salzeliminierung wahrscheinlich nicht zu **134c** führen würde. Zum anderen wäre eine Synthese der Dihalogenverbindung **155** als Ausgangsverbindung nur über sehr viele Zwischenstufen realisierbar, die selbst zum Teil äußerst labile Verbindungen wären. Eine Salzeliminierung wurde deshalb nicht in Erwägung gezogen.



Eine andere Methode der Generierung von Brückenkopfolefinen ist, wie die vorangegangenen Kapitel dieser Arbeit zeigten, die Insertionsreaktion von Carbenen in bicyclische Systeme^[105]. Auch ein Syntheseweg über die Insertion eines Carbens ist hier nicht möglich, da das einzig denkbare Edukt, das Bicyclo[1.1.0]butylmethylen **148**, eine thermodynamisch stabilere Zwischenstufe des Zerfalls von **134a** darstellt und viel leichter zu **150** weiter reagiert.

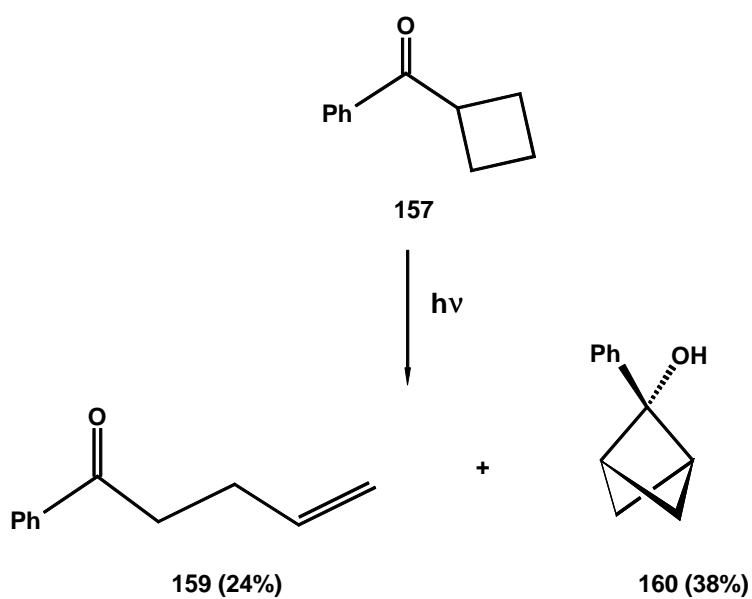
Ein alternatives und einfaches Hilfsmittel zur Einbringung von großen Energiemengen in ein Molekül ist die Bestrahlung mit Licht. So reagieren geeignet substituierte Arylalkylketone nach photochemischer n, π^* -Anregung der Carbonylgruppe und anschließender γ -Wasserstoffabstraktion aus der Alkylkette zu Triplett-diradikalen. Diese können zu Cyclobutanolen rekombinieren oder einer Norrish-Typ-II-Spaltung unter Bildung von Acetophenonen und Olefinen unterliegen.

Die abgebildete Photoreaktion des Butyrophenons **156** verdeutlicht die verschiedenen möglichen Reaktionswege^[106].

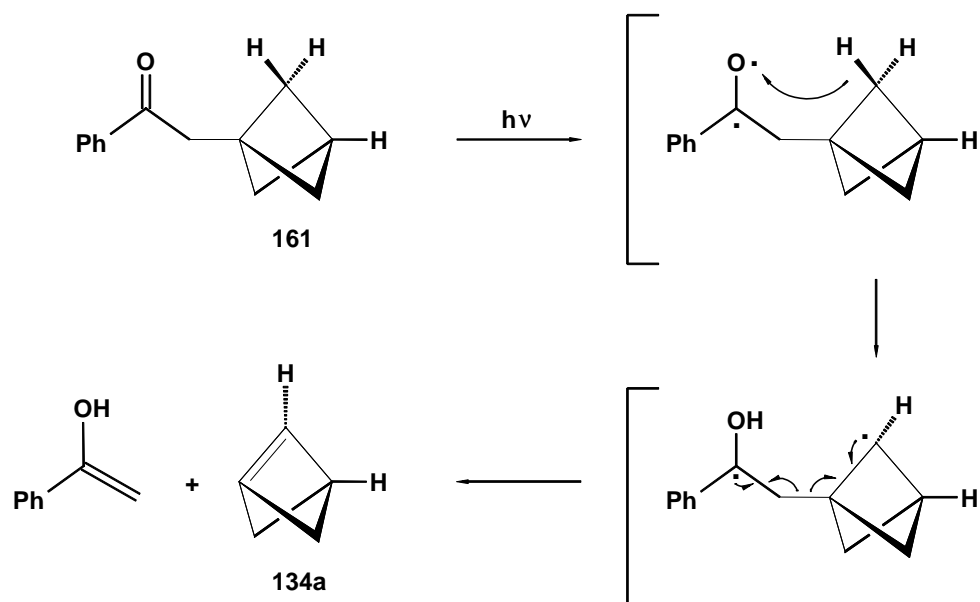


Padwa et al. bestrahlten 1969 das Cyclobutylphenylketon **157** in Benzol und erhielten die Hauptprodukte **159** und **160**^[107].

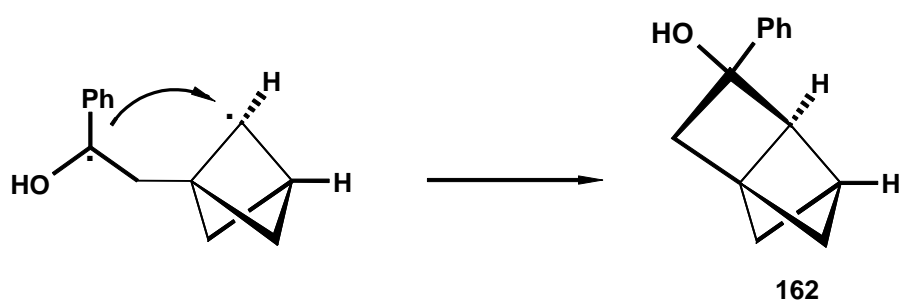
Die Bildung der Produkts **160** zeigt, daß dieser photochemische Ansatz auch die Möglichkeit bietet, hochgespannte Moleküle aufzubauen.



Ein geeignetes Arylalkylketon für einen Syntheseversuch von **134a** könnte **161** sein. **161** wäre eine einfach darzustellende Verbindung, die nach Belichtung und H-Abstraktion aus einer der Methylengruppen des Käfigs unter Norrish-Typ-II-Spaltung zu **134a** zerfallen könnte.



Eine Radikalrekombination würde zu einem Tricyclo[3.1.1.0^{1,4}]heptan **162** führen, daß ebenfalls ein noch unbekanntes, nur aus Vierringen aufgebautes Molekül ist.



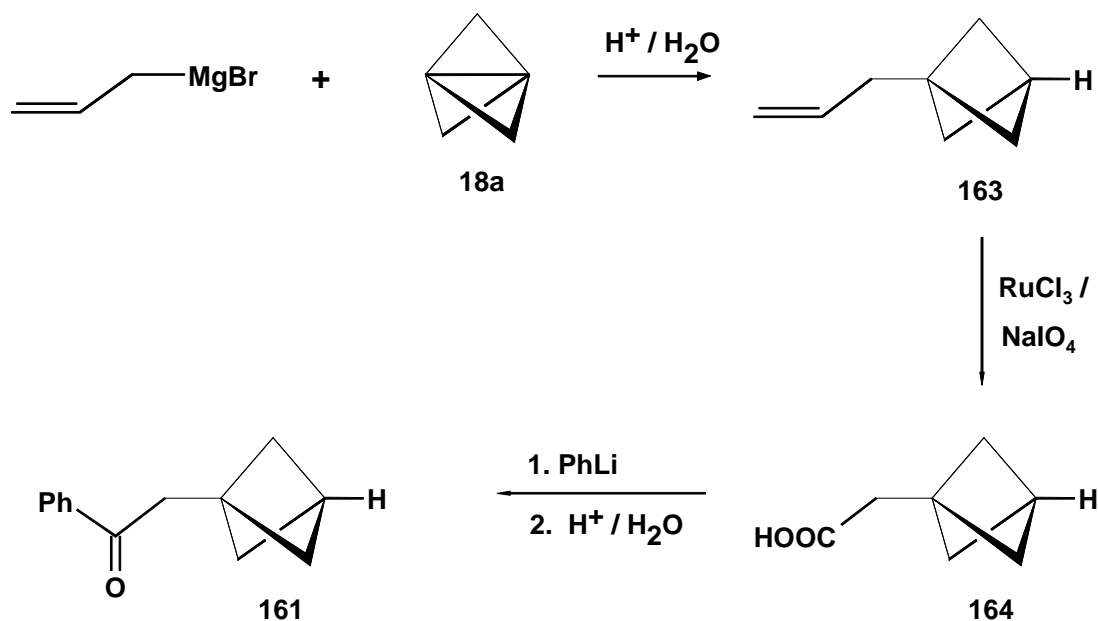
Die Möglichkeit, mit dieser Photoreaktion eines der Moleküle **162** oder **134a** oder eventuell sogar beide zu erhalten, schien einen Syntheseversuch nach dieser Methode zu rechtfertigen.

II.3.3.2 Synthese des Edukts **161**

Die Synthese des Edukts **161** wurde über drei Stufen ausgehend von **18a** durchgeführt. Dazu wurde zunächst nach *Sanktjohanser* Allylmagnesiumbromid an **18a** in etherischer Lösung addiert und nach Hydrolyse 1-(2-Propenyl)bicyclo[1.1.1]pentan **163** erhalten^[83a].

163 wurde im zweiten Schritt mit Rutheniumtrichlorid und Natriumperiodat umgesetzt^[108]. Nach Destillation wurde die Bicyclo[1.1.1]pent-1-yllessigsäure **164** isoliert, die durch ihren äußerst unangenehmen Geruch auffällt.

164 wurde anschließend mit Phenyllithium (PhLi) in etherischer Lösung bei -30°C zur Reaktion gebracht. Es konnten nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung 33 % **161** isoliert werden. Die Gesamtausbeute von **161** ausgehend von **18a** beträgt 7 %.



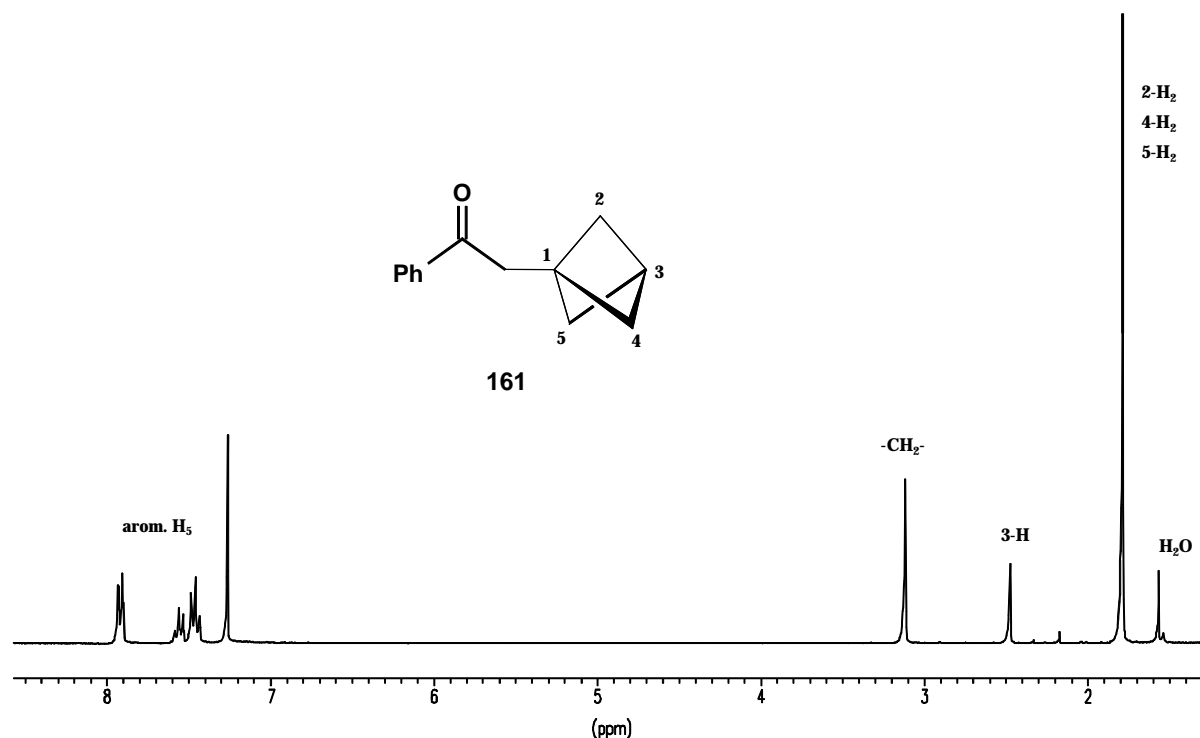


Abb. 37: ^1H -NMR-Spektrum von **161** in CDCl_3

II.3.3.3 Bestrahlung von **161**

Zunächst wurde die Photoaktivität von **161** durch Bestrahlung unter gleichzeitiger UV/Vis-spektroskopischer Verfolgung geprüft. Die in der Literatur für die n,π^* -Anregung von Phenylketonen ermittelten Werte liegen bei Wellenlängen um die $310\text{ nm}^{[109]}$. Die Bestrahlung von **161** in einer 10^{-4} molaren Lösung in Acetonitril erfolgte deshalb zur selektiven Anregung dieses Überganges mit Licht der Wellenlänge $> 300\text{ nm}$. Abbildung 38 zeigt den zeitlichen Verlauf der Bestrahlung von **161**.

Die Kurven zeigen einen Abbau des Chromophors, der bis etwa 10 min Bestrahlungszeit einheitlich zu verlaufen scheint. Desweiteren ist der Aufbau einer neuen Bande beobachtbar, die gegenüber der π,π^* -Bande des Edukts leicht hypsochrom verschoben ist und eine wesentlich geringere Intensität aufweist.

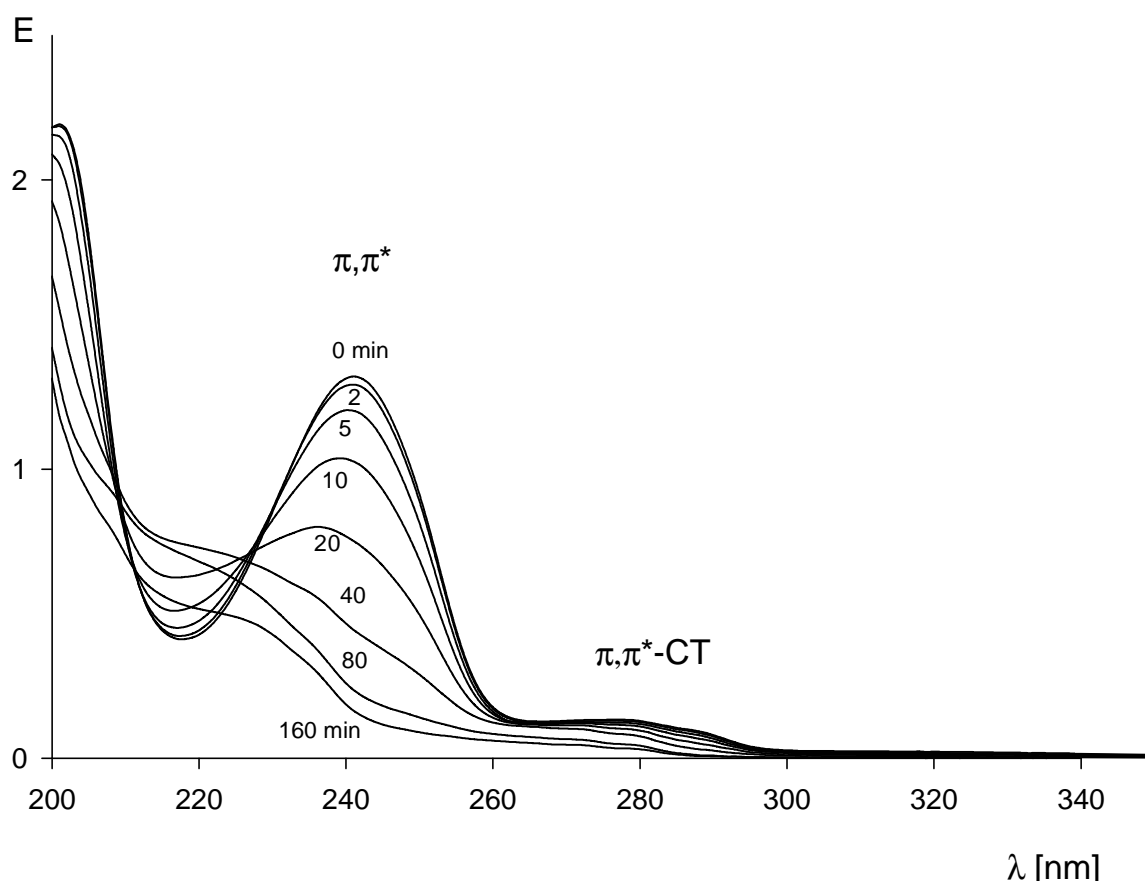


Abb. 38: UV/Vis - Spektren des Abbaus von **161** in Acetonitril

Nachdem **161** bei den Bestrahlungen in der UV-Küvette Photoaktivität zeigte, wurden Bestrahlungen im NMR-Maßstab in Benzol- d_6 und Acetonitril- d_3 durchgeführt und durch ^1H -NMR verfolgt. Die Reaktion verlief jeweils nur äußerst langsam und nach einer Bestrahlungszeit von 5 h hatte sich kaum Edukt abgebaut.

Nach einer Bestrahlungsdauer von 5 h in Acetonitril- d_3 waren im ^1H -NMR-Spektrum im Alkylbereich bei $\delta = 1.1 - 1.5$ und 2.1 und im Bereich des Aromaten bei $\delta = 6.9$ bis 7.3 einige neue Multipletts zu erkennen, die allerdings nicht identifizierbar waren. Für das Spaltungsprodukt Acetophenon wurden keine Signale gefunden. Ebenfalls ergaben sich keinerlei Hinweise auf sonstige olefinische Produkte. Die neu dazugekommen Multipletts deuten eher auf das Entstehen von **161** hin, daß durch seine Chiralität ein stark aufgespaltenes Spektrum im Alkylbereich besitzen sollte. Aufgrund der geringen Menge des entstandenen Produkts konnte kein ^{13}C -NMR Spektrum angefertigt werden, das weiteren Aufschluß über die Struktur lieferte könnte.

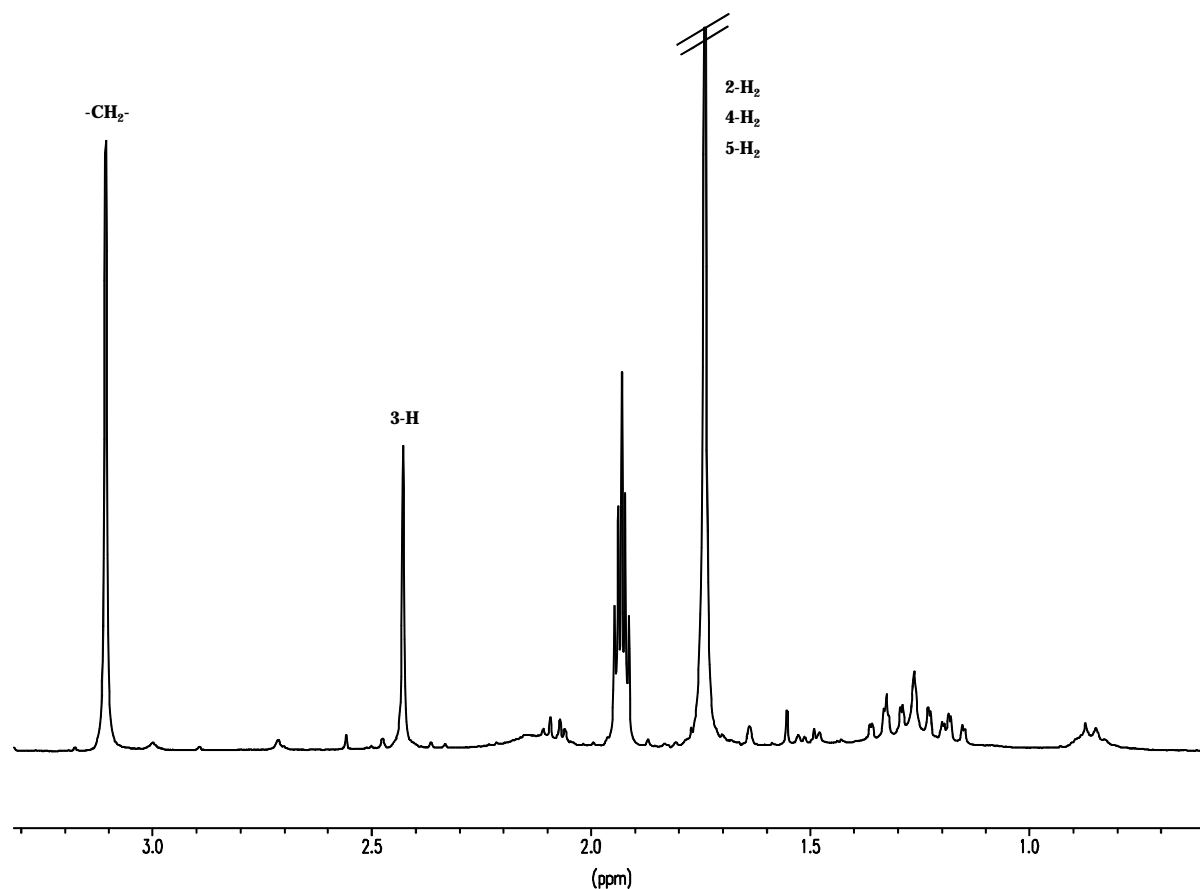


Abb. 39: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Bestrahlung von **161** nach 5h in CD_3CN

Weitere Bestrahlungen von größeren Ansätzen, die eine Identifizierung der Produkte ermöglichen sollten, wurden zum einen an einem Bestrahlungsstand mit einer 500W-Lampe und zu anderen in einem Tauchreaktor mit einer 150W-Lampe durchgeführt. Beide Varianten erbrachten ebenfalls keine erkennbare Reaktion in die gewünschte Richtung. Es konnte entweder Edukt reisoliert werden oder man erhielt bei sehr langen Bestrahlungszeiten von 48 h zusätzlich noch polymeres Material. Die hinzugekommenen Signale der NMR-Spektren zeigten jedoch keinerlei Übereinstimmung mit dem zuvor bei den NMR-Versuchen erhaltenen neuen Signalen.

Die Tatsache, daß das Edukt **161** fast unverändert wiedergewonnen wurde, könnte neben einer schlechten H-Abstraktionsfähigkeit des angeregten Ketons auch aus einer sehr schnellen und effektiven H-Rückübertragungsreaktion des Hydroxybiradikals resultieren. Solche raschen H-Rückübertragungsreaktionen können durch den Einsatz von protischen Lösungsmitteln wie

tert-Butanol eingeschränkt werden^[110]. Dabei wird die H-Rückübertragung von der Hydroxy-Gruppe durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel verlangsamt. Eine Bestrahlung in *tert*-Butanol erbrachte nach 8 h ebenfalls ausschließlich Edukt **161**.

Dieses Experiment zeigt, daß die Reaktion bereits am primären Schritt der Photoreaktion, der H-Abstraktion scheitert. Es wurden darum keinerlei weiteren Versuche in dieser Richtung unternommen.

II.3.3.4 Fazit

Zusammenfassend zeigten die Berechnungen am Bicyclo[1.1.1]pent-1(2)-en **134a**, daß es sich bei diesem Molekül um ein Minimum auf der Hyperfläche handelt. Seine hohe Ringspannung und der durch die extreme Verdrillung und Pyramidalisierung der Doppelbindung bedingte hohe Diradikalcharakter erschweren eine gezielte Darstellung. Abfangreaktionen von **134a** sollten ebenfalls kaum möglich sein, da die Aktivierungsenergien zum Erreichen der primären Zerfallsprodukte von **134a** sehr gering sind. Dennoch zeigten die Berechnungen einen eindeutigen Zerfallsweg von **134a**, der zu der bekannten Verbindungen **150** führt. Eine Identifizierung von **134a** wäre somit über sein Zerfallsprodukt **150** möglich.

Die Synthesestrategie, **134a** über eine photochemische Reaktion darzustellen und über **150** oder Acetophenon zu identifizieren, scheiterte ebenso, wie die dabei ebenfalls mögliche Darstellung von **162**. Obwohl die Photoreaktion von **161** im analytischen Maßstab eine Produktbildung zeigte, führte der Versuch, sie auf den präparativen Maßstab zu übertragen, nicht zum Erfolg. **134a** scheint ebenso wie **162** auf diesem Wege vorerst nicht zugänglich zu sein.

III Experimenteller Teil

III.1 Allgemeines

III.1.1 Physikalische Meßgeräte

III.1.1.1 Kernresonanzspektrometer

Die ^1H -NMR Spektren wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX 300*, *Bruker DPX 250* und *Varian VXR 400S* gemessen.

Die ^{13}C -NMR Spektren wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX 300* und *Varian VXR 400S* gemessen. Die Messungen erfolgten ^1H Breitband entkoppelt.

Chemische Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$) als internen Standard angegeben. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben.

III.1.1.2 Infrarotspektrometer

Die Infrarotspektren wurden auf einem *Perkin Elmer 881* Spektrometer aufgenommen. Die angegebenen Schwingungsfrequenzen sind in cm^{-1} angegeben.

III.1.1.3 Massenspektrometer

Die Massenspektren wurden mit einem *Finnegan MAT 90* Massenspektrometer angefertigt.

III.1.1.4 Elementaranalysen

Die Verbrennungsanalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt.

III.1.1.5 Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden mit einem *Büchi 530* gemessen und nicht korrigiert.

III.1.2 Chromatographische Methoden

III.1.2.1 Dünnschichtchromatographie (DC)

Die DC wurde mit Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄ auf Aluminiumfolie der Firma *Merck* durchgeführt. Zur Detektion wurde Cerammoniummolybdatlösung oder UV-Licht verwendet.

III.1.2.2 Säulenchromatographie (SC)

Präparative Säulenchromatographie wurde in Normalglassäulen mit Kieselgel 60 der Firma *Merck* (230-400 mesh) als Flash-Chromatographie mit Stickstoffüberdruck durchgeführt. Die Zusammensetzung der verwendeten Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteilen angegeben.

III.1.2.3 Analytische Gaschromatographie (GC)

Die qualitative Analyse von gasförmigen Reaktionsgemischen wurde an einem FID-Gaschromatographen der Firma *Perkin Elmer* Modell 8310 durchgeführt, der mit einem speziellen Gaseinlaßventil ausgerüstet war. Das Gaseinlaßventil wurde vor der Aufnahme der Messprobe mit Hilfe einer Drehschieberpumpe evakuiert. Die metallische Gasinjektionsschleife wurde wegen den verwendeten, extrem empfindlich auf Elektrophile reagierenden Proben durch eine Glasinjektionsschleife ersetzt. Zur Trennung wurde eine Säule vom Typ MS550 auf Chromosorb W verwendet. Als Trägergas diente nachgereinigter Stickstoff, die Aufzeichnung und Integration der Signale erfolgte mit einem *Hewlett Packard Integrator 3380 A*.

III.1.2.4 Präparative Gaschromatographie (GC)

Präparative gaschromatographische Trennungen wurden mit einem eigens für präparative Zwecke modifizierten Labor-Gaschromatographen *Siemens RGC 202* durchgeführt^[lit]. Das Gerät ist mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD, Kammervolumen 400 µl) ausgestattet. Für alle Trennungen wurde eine *Silicon-OVI*-Säule mit 10% Belegung auf *Chromosorb* als Trägermaterial (4 m x 5.33 mm) der Firma *Macherey & Nagel* verwendet. Als Trägergas diente Reinst-Helium (He 5.0).

III.1.3 Bestrahlungsapparaturen

Photochemische Reaktionen wurden in Tauchrohrreaktoren mit wassergekühlten Normalglaseinsätzen unter Verwendung einer undotierten Niederdrucklampe *Heraeus TQ 150* oder in Quarzglas-Schlenkkolben an einem Bestrahlungsstand *68810* der Firma *LOT-Oriel* mit einer Quecksilberhochdrucklampe *Osram HBO 500* unter Verwendung eines WG 295-Steilkantenfilters der Firma *Schott* durchgeführt.

III.1.4 Lösungsmittel und Arbeitsweise

Alle Reaktionen mit feuchtigkeits- oder sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Reinstickstoff- oder Argonatmosphäre in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Solventien wurden nach Standardverfahren absolutiert^[117]. Glasgeräte wurden mit 0.1 M Ammoniak-Lösung und 0.1 M Titriplex®-Lösung gespült.

III.1.5 Herkunft und Synthese der Ausgangsverbindungen

n-Butyllithium (*n*-BuLi) wurde von der *Chemmetall AG*, Frankfurt, als 1.6 M Lösung in Hexan bezogen. *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi) wurde als 1.6 M Lösung in Pentan ebenso wie

Phenyllithium als 1.8 M Lösung in Cyclohexan/Diethylether (3 : 8) von *Aldrich* erworben. Lithiumbromidhaltiges Methyllithium (MeLi) in Diethylether wurde nach Literaturangaben aus Methylbromid und Lithium hergestellt^[111]. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte durch Doppeltitration nach *Gilman*^[112]. *tert*-Butylmagnesiumchlorid wurde als 1.6 M Lösung in Diethylether von der Firma *Aldrich* bezogen.

Weitere Chemikalien wurden von den Firmen *Acros*, *Aldrich*, *Ferak*, *Fluka*, *Merck* und *Riedel-de-Haen* erworben.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

1,1-Dibrom-2,2-bis(chlormethyl)cyclopropan ^[113], solvensfreies Tricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan **18a**^[37], **18a** in etherischer Lösung^[25], Allylmagnesiumbromid in etherischer Lösung^[114], N,N'-Dimethylpiperazin-2,3-dion **99**^[115] und 3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-ylcarbonsäure **91**^[83c], 1-(2-Propenyl)bicyclo[1.1.1]pentan **163**^[83a].

III.1.6 Hochvakuumanlage mit statischem Reaktor zur Durchführung kinetischer Messungen

Zur Durchführung der kinetischen Messungen diente eine speziell für die Handhabung kleinster Gasmengen konstruierte Hochvakuumanlage (siehe Abbildung 40, nächste Seite). Diese besteht aus Pyrex-Glasrohren mit einem Innendurchmesser von 5 mm. Um das Totvolumen zwischen der Anlage (ab Hahn 12) und dem Reaktor möglichst gering zu halten, wird hier eine Kapillarverbindung mit 2 mm Innendurchmesser verwendet. Das Rohr im Pumpenteil hat einen Innendurchmesser von ca. 25 mm, wodurch eine hohe Pumpleistung im gesamten Bereich der Anlage erreicht wird. Außer dem Abschlußhahn zur Pumpe (Hahn 31, Glas, gefettet) werden ausschließlich fettfreie, mit einem Teflonkern versehene Glashähne der Firma *Quick-fit*, England, verwendet. Adsorptions und Materialentgasungsprobleme sind so auszuschließen^[116]. Die thermische Umsetzung erfolgt in einem zylindrischen Reaktionskolben mit einem Volumen von ca. 170 ml, ebenfalls aus Pyrex-Glas, der sich vollständig im Salzbad befindet. Für Untersuchungen auf eventuelle katalytische Oberflächenaktivitäten ist der Reaktionskolben durch weitere mit Pyrex-Glasröhrchen „gepackte“ Reaktoren mit Volumina von etwa 120 ml austauschbar.

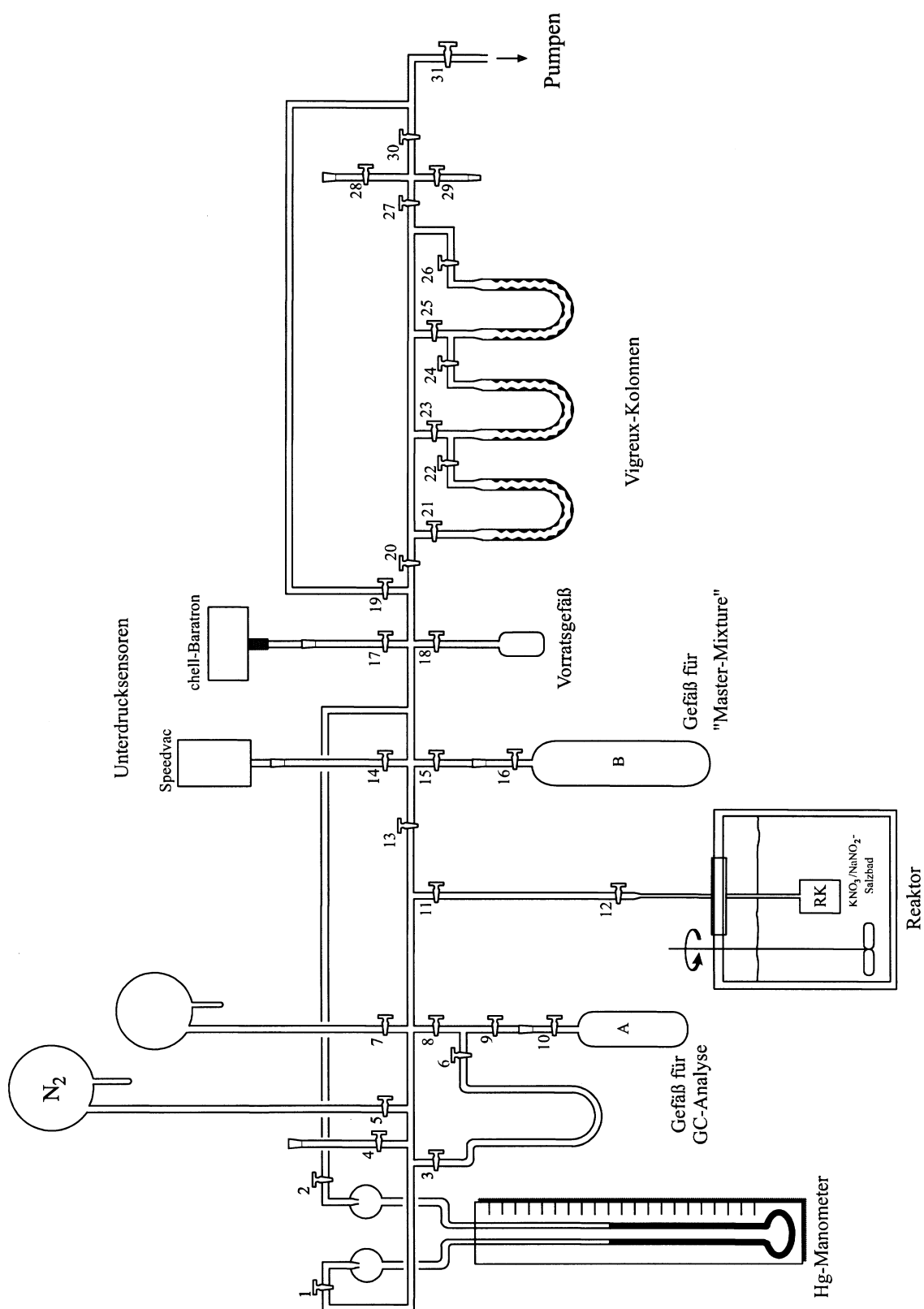


Abb. 40: Hochvakuum- und Pyrolyseapparatur

Die ca. 4 cm langen, zylindrischen Glasröhrchen sind an den Kanten sorgfältig rundgeschliffen. Das Oberflächen/Volumenverhältnis beträgt je nach Packung ca. 11.15 cm^{-1} bzw. 1.54 cm^{-1} .

In der gesamten Anlage wird durch eine zweistufige, wassergekühlte Quecksilberdiffusionspumpe, der eine Drehschieberpumpe zum Aufbau des Vorvakuums zugeschalten ist, ein Vakuum von maximal $2 \cdot 10^{-4}$ Torr erreicht. Zur Vermeidung von Quecksilberdämpfen ist dem Pumpenteil eine Kühlfalle nachgeschaltet.

Zur Messung von Drücken größer als 1 Torr dient ein ca. 80 cm langes Quecksilbermanometer mit doppleter Meßskala. Um kleinere Drücke zu messen, wird für den Bereich von $1.0 \cdot 10^{-4}$ bis 0.1 Torr ein *Edwards Speedvac* Meßgerät, Modell 8/2 in Kombination mit einem *Pirani RG 6* Meßkopf verwendet. Zusätzlich steht für den Bereich von 0.1 bis 15 Torr ein *Chell-Baratron Pressure Transducer* der Firma *MKS Instruments LTD.*, Burlington (USA), mit digitaler Anzeige zur Verfügung.

Der Pyrolyseofen besteht aus einem gut isolierten Edelstahlgefäß, gefüllt mit einem eutektischen Gemisch aus 53% KNO_3 und 47% NaNO_2 , das einen Arbeitsbereich von 150°C bis 550°C zuläßt. Zur Vermeidung von Temperaturgradienten wird die Schmelze stets gerührt.

Für die Thermostatisierung wird eine Heizspirale in Verbindung mit einem *AEI* Widerstandsthermometer-Kontroller verwendet, die Temperaturmessung selbst erfolgt mit einem Pt/Pt-13%Rh-Thermoelement und 0°C als Referenztemperatur. Die Umrechnung der gemessenen Spannung in $^\circ\text{C}$ wird mittels der „*Thermocouple Reference Tables*“ nach *ITPS-68* durchgeführt. Die Temperaturschwankungen dieser Anordnung sind langfristig kleiner als 0.1°C .

Die Anlage wird neben den zu messenden Verbindungen nur mit Hexamethyldisilazan zur Oberflächendeaktivierung und mit Reinst-Stickstoff befüllt. Dieser befindet sich in den ca. 5 Liter großen Voratsbehältern. Das Nachfüllen der Behälter aus der externen Gasversorgung erfolgt mit Hilfe eines speziell konstruierten, evakuierbaren Quecksilberventils, das ein Eindringen von Sauerstoff und Wasser aus den Verbindungsleitungen verhindert.

Alle in die Anlage eingebrachten Substanzen werden vorher sorgfältig durch wiederholtes Einfrieren-Evakuieren-Auftauen entgast.

III.2 Kinetik der thermischen Isomerisierung des [1.1.1]Propellans **18a**

III.2.1 Herstellung der Vorratsmischungen für die Pyrolyse

Die Vorratsmischung (*master-mixture*) enthält neben dem zu pyrolysierenden **18a** auch den internen Standard *n*-Pentan, mit dem Massenverluste durch eventuell auftretende Adsorption oder Polymerisation vor, während und nach der Pyrolyse festgestellt werden können.

Zur Herstellung wurden etwa gleiche Teile **18a** und *n*-Pentan mit einem Gesamtdruck von etwa 20 Torr - 25 Torr gemischt und mit Stickstoff auf etwa 600 Torr hochverdünnt. Es wurden insgesamt 5 Vorratsmischungen für alle Messungen hergestellt, der tatsächliche Anteil von **18a** während der Pyrolysen betrug 1.91 ± 0.13 % der eingesetzten Gesamtmenge Gas im Reaktor.

III.2.2 Durchführung der Pyrolysen, allgemeiner Arbeitsablauf

Zur Vermeidung von oberflächenkatalytischen Effekten wurde die Hochvakuumanlage nach jeder 10. Messung für 3 h mit 10 Torr Hexamethyldisilazan (HMDS) behandelt.

Alle Messungen wurden nach folgendem Arbeitsablauf durchgeführt:

Zunächst wurde die Anlage und der Reaktor evakuiert. Nach Erreichen eines Druckes von weniger als $3 \cdot 10^{-4}$ Torr wurde die Verbindung zum Reaktor und zu den Pumpen geschlossen. Anschließend wurde die Anlage bis zu einem Gesamtdruck von etwa 40 - 45 Torr mit Gas aus der Vorratsmischung gefüllt. Durch kurzes Öffnen und Schließen der Verbindung zum evakuierten Reaktor wurde die Gasmischung in den Reaktor eingebracht und die Meßzeit gestartet. Von der noch in der Anlage verbliebenen Gasmenge wurde ein Teil in ein Auffanggefäß gebracht, die Anlage wieder evakuiert und dann mit Stickstoff auf einen Druck von etwa 200 Torr gefüllt. Durch erneutes Öffnen des Auffanggefäßes wurde so die sich darin befindende Gasmenge weiter verdünnt, die anschließend als Blindprobe analysiert wurde. Daraufhin wurde das Auffanggefäß gewechselt und die gesamte Anlage, mit Ausnahme des Reaktors, einschließlich des neuen Auffanggefäßes wieder evakuiert. Das Verdünnen der Probe war notwendig, um eine ausreichende Gasmenge in den Gaschromatographen geben zu

können. Bei Reaktionszeiten unter 10 min wurde auf die Entnahme der Blindprobe verzichtet, da sonst ein vollständiges Evakuieren der Anlage zeitlich nicht möglich gewesen wäre. Kurz vor Ablauf der Meßdauer wurde die Verbindung zu den Pumpen geschlossen und zum exakten Zeitpunkt der Reaktor geöffnet. Durch den Druckausgleich mit der Anlage wurde so ein Teil des Gases schnell aus dem Reaktor in das Auffanggefäß gebracht und somit die Pyrolyse gequencht. Die Probe im Auffanggefäß wurde dann wie bei der Blindprobe mit Stickstoff verdünnt und analysiert. Nach Evakuieren der gesamten Anlage, einschließlich des Reaktors, war die Anlage für die nächste Messung bereit.

Um Aufschluß über das Auftreten von Radikalkettenreaktionen zu erhalten wurden drei Messungen unter Zusatz von mehrfachem Überschuß Propen als Radikalfänger durchgeführt. Dazu wurde die Anlage und der Reaktor zuerst mit Propen gefüllt, die Verbindung zum Reaktor geschlossen und die Anlage evakuiert. Anschließend wurde nach dem oben beschriebenen Ablauf die Probe dazugegeben und die Messung durchgeführt.

Die exakten Reaktionsbedingungen während aller 50 durchgeführten Messung sind in Kapitel III.2.4 zusammen mit den Produktanalysen angegeben.

III.2.3 Qualitative Analyse der Pyrolysen

Für die qualitative Analyse wurden Pyrolysen von unverdünntem **18a** durchgeführt. Dazu wurde langsam reines **18a** bis zu einem Gesamtdruck von 48 Torr in die Anlage eingebracht und ohne Zusatz von Stickstoff 90 min bei 234.3°C pyrolysiert. Die Blindprobe sowie die Reaktionsmischung nach der Pyrolyse wurden jeweils direkt in ein NMR-Röhrchen kondensiert und bis kurz vor der Messung bei -196°C gehalten. Nach Zusatz von C₆D₆ wurden sofort ¹H- NMR-Messungen durchgeführt.

Die Identifizierung der Produkte **45a**, **46a**, **48a** und **50** erfolgte nach Literaturangaben^[38].

III.2.4 Quantitative Analyse

Die qualitative Produktanalyse wurde mit analytischer Gaschromatographie durchgeführt. Es wurde eine *Silicon-Oil MS550* Säule und eine Ofentemperatur von 35°C verwendet

Die aus den NMR-Spektren mittels Integration der Signale erhaltenen Produktverhältnisse dienten zur Zuordnung der Retentionszeiten der Verbindungen bei der gaschromatographischen Produktanalyse.

Es ergaben sich Retentionszeiten von 10.5 min für **18a**, von 8.1 min für **46a** und 21.5 min für **48a**. Der interne Standard n-Pentan hat eine Retentionszeit von 4.1 min.

Die gaschromatographische Eduktanalyse ergab ebenfalls noch herstellungsbedingt geringste Verunreinigungen an Diethylether und Dimethylsulfoxid, die in den NMR-Spektren nicht mehr sichtbar waren.

Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Messungen sind nun folgend tabellarisch aufgelistet. Dabei sind jeweils die Reaktionszeiten und die prozentualen Zusammensetzungen der Produkte angegeben. Diese wurden aus der Integration der GC-Signale berechnet, wobei die Nebenprodukte nicht einbezogen wurden. Die Gesamtmenge von **18a**, **46a** und **48a** wurde als 100% gesetzt.

III.2.4.1 Messungen bei T = 204.45°C (477.60 K)

Gasmenge im Reaktor [Torr]	Reaktionszeit [min]	18a [%]	46a [%]	48a [%]
47	40	85.13	14.58	0.29
45	80	72.69	26.34	0.97
47	120	60.18	38.08	1.74
49	160	51.22	46.82	1.96
47	240	36.35	61.04	2.62
49	320	26.12	71.00	2.88

III.2.4.2 Messungen bei T = 214.45°C (487.60 K)

Gasmenge im Reaktor [Torr]	Reaktionszeit [min]	18a [%]	46a [%]	48a [%]
43	20	82.75	16.93	0.31
47	40	66.09	32.21	1.70
49	60	53.74	43.86	2.40
50	80	43.23	54.42	2.35
52	120	28.56	68.22	3.21
52	160	19.60	76.34	4.06

III.2.4.3 Messungen bei T = 224.65°C (497.80 K)

Gasmenge im Reaktor [Torr]	Reaktionszeit [min]	18a [%]	46a [%]	48a [%]
44	10	77.70	21.21	1.09
50	20	56.47	41.38	2.14
45	30	47.96	49.21	2.83
46	40	37.69	58.58	3.33
43	60	23.13	72.78	4.09
44	80	14.07	80.99	4.94

III.2.4.4 Messungen bei T = 234.75°C (507.90 K)

Gasmenge im Reaktor [Torr]	Reaktionszeit [min]	18a [%]	46a [%]	48a [%]
50	5	77.94	21.09	0.97
49	10	60.31	37.76	1.93
53	20	36.45	60.11	3.43
52	30	22.49	73.40	4.11
50	40	13.64	81.69	4.67

III.2.4.5 Messungen bei T = 244.75°C (517.90 K)

Gasmenge im Reaktor [Torr]	Reaktionszeit [min]	18a [%]	46a [%]	48a [%]
47	2.5	74.46	24.41	1.13
48	5	55.58	42.17	2.25
48	7.5	41.75	55.03	3.22
49	10	31.60	64.82	3.58
50	15	18.12	77.26	4.62

III.2.4.6 Untersuchung der Druckabhängigkeit bei T= 224.65°C (497.80 K)

Gasmenge im Reaktor [Torr]	Reaktionszeit [min]	18a [%]	46a [%]	48a [%]
16	30	51.75	45.82	2.43
26	30	49.72	48.07	2.21
116	30	43.34	54.88	1.77

III.2.4.7 Untersuchung auf Radikalkettenreaktionen bei $T = 214.45^{\circ}\text{C}$ (487.60 K) und einer Reaktionszeit $t = 60$ min

Gasmenge im Reaktor [Torr]	Partialdruck Propen [Torr]	18a [%]	46a [%]	48a [%]
52	10	49.91	48.68	1.41
67	22	47.89	50.73	1.39

III.2.4.8 Untersuchung auf Oberflächenkatalyse

III.2.4.8.1 Messungen im gepackten Reaktor ($O/V = 11.5 \text{ cm}^{-1}$) bei $T = 215.70^{\circ}\text{C}$

Gasmenge im Reaktor [Torr]	Reaktionszeit [min]	18a [%]	48a [%]	45a + 46a + 50 [%]
48	60	0	0.05	99.95
45	60	0	0.43	99.57
45	60	0	0.71	99.29

Die Retentionszeiten der Produkte **45a** und **50** konnten nicht zugeordnet werden. Durch eine Überlappung des Signals von **46a** mit einem Signal von **45a** bzw. **50** war keine getrennte Integration möglich.

Eine ^1H -NMR-Messung des Produktgemisches nach einer Reaktionszeit von 45 min ergab folgendes Verhältnis: **45a : 46a : 48a : 50** = 32.6 : 26.3 : 1.6 : 39.5.

III.2.4.8.2 Messungen im halbgepackten Reaktor ($O/V = 1.54 \text{ cm}^{-1}$) bei $T = 215.70^{\circ}\text{C}$

Die Messungen im halbgepackten Reaktor wurden von Prof. Dr. R. Walsh, University of Reading, England durchgeführt. Sie erbrachten folgende Geschwindigkeitskonstanten:

- Messung: ($t = 60$ min) Abbau von **18a**: $k = 3.23 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
Aufbau von **46a**: $k = 1.42 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- Messung ($t = 25$ min) Abbau von **18a**: $k = 3.70 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
Aufbau von **46a**: $k = 1.80 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

III.2.5 Pyrolyse von **46a** im „Flow-System“

100 mg (1.52 mmol) solvensfreies **18a** wurden nach Literaturvorschrift^[37] hergestellt. Man ließ **18a** langsam von -196°C auftauen und destillierte es gleichzeitig bei 10 Torr durch ein 1 m langes, gewendelt Glasrohr, das mittels eines Röhrenofens auf 430°C geheizt war. Das in einer Kühlfalle bei -196°C in einem Verhältnis von 90:10 aufgefangene Produktgemisch von **46a** und **48a** wurde anschließend gaschromatographisch (Ofentemperatur 40°C, -Säule) getrennt. Das gereinigte **46a** wurde erneut bei gleichen Bedingungen pyrolysiert und die Produkte NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhielt ein Gemisch von **46a** und **48a** im Verhältnis von 88:12.

III.3 Darstellung und Folgechemie 3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-substituierter Diazomethane **83**

III.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

III.3.1.1 Darstellung von 3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-ylmagnesiumchlorid **90**

Zu der nach Literaturvorschrift^[25] erhaltenen Lösung des [1.1.1]Propellans **18a** in Ether wurden bei 0°C langsam 1.0 äq. *tert*-Butylmagnesiumchlorid zugetropft und der Ansatz 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Ausbeute an **90** wurde als quantitativ angenommen. Weitere Umsetzungen erfolgten direkt mit der so erhaltenen Lösung.

III.3.1.2 Aufarbeitung von Reaktionsansätzen

Unter einer wäßrigen bzw. wäßrig-sauren Aufarbeitung ist, falls nicht anders angegeben, die nachfolgende Prozedur zu verstehen:

Die Hydrolyse des Reaktionsansatzes erfolgte zunächst, gegebenenfalls unter Eiskühlung, mit dest. Wasser oder bei wäßrig-saurer Aufarbeitung mit 2 N HCl-Lösung. Die wäßrige Phase wurde anschließend dreimal mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel bei schwachem Membranpumpenvakuum und 40°C Badtemperatur abgezogen.

III.3.2 Synthesen 3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-substituierter Ketone 89

III.3.2.1 1-(3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethanon 89b

Zu einer Lösung von 550 mg (3.3 mmol) **91** in 20 ml Ether wurden bei -78°C langsam 6.60 mmol MeLi in Ether getropft. Nach dem Auftauen ließ man die Lösung 5 h bei Raumtemperatur rühren. Nach wäßrig-saurer Aufarbeitung wurde der Rückstand durch SC (Petrolether:Essigester 30:1) gereinigt. Es konnten 482 mg (88%) **89b** als farbloses Öl isoliert werden.

89b:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 1.80 (s, 6 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.10 (s, 3 H, -CH₃)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 25.27 (q, -C(CH₃)₃), 25.63 (q, -CH₃), 28.92 (s, -C(CH₃)₃), 41.41 (s, C-3'), 46.96 (s, C-1'), 47.11 (t, C-2', C-4', C-5'), 206.43 (s, C-1)

IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2961 cm⁻¹, 2910, 2871, 1704, 1511, 1477, 1461, 1449, 1339, 1297, 1223, 1201, 1151, 1133, 943, 617.

MS (70 eV): m/z (%) = 166(4) [M⁺], 151(7), 149(8), 135(9), 133(12), 123(10), 121(12), 110(11), 109(29), 95(16), 93(19), 91(17), 83(13), 81(31), 67(25), 57(66), 43(100), 41(62).

C₁₁H₁₈O ber. C 79.47 H 10.91

(166.26) gef. C 78.42 H 10.66

III.3.2.2 1,3-Bis(3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-3-hydroxybutanon **92**

Zu einer Lösung von 595 mg (1.70 mmol) **89b** in 10 ml Ether wurden 80 mg (2.00 mmol) NaOH gegeben. Man ließ die Lösung 24 h bei Raumtemperatur rühren. Nach wäßrig-saurer Aufarbeitung wurden 302 mg (53%) **92** als farbloser Feststoff (Schmp.: 103°C) isoliert.

92:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.82, 0.85 (2s, 18 H, 3'-C(CH₃)₃, 3''-C(CH₃)₃), 1.12 (s, 3 H, -CH₃), 1.37 - 1.45. (2dd, 6 H, AA'A''BB'B''-Spinsystem, ²J_{HH} = 9.5, ⁴J_{HH} = 1.4, 2''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 1.81 (s, 6 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.45, 2.67 (2d, 2 H, AB-Spinsystem, ²J_{HH} = 17.4, 2-H₂), 4.21 (s, 1 H, -OH)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 24.33 (q, -CH₃), 25.65, 25.84 (2q, 3'-C(CH₃)₃, 3''-C(CH₃)₃), 29.29, 29.34 (2s, 3'-C(CH₃)₃, 3''-C(CH₃)₃), 42.36, 42.80 (2s, C-3', C-3''), 45.38, 47.67 (2s, C-1', C-1''), 43.92 (t, C-2'', C-4'', C-5'' und d, C-2), 47.62 (t, C-2', C-4', C-5'), 70.29 (s, C-3), 211.78 (s, C-1).

IR (KBr) $\bar{\nu}$ = 3466 cm⁻¹, 2960, 2931, 2906, 2868, 1676, 1458, 1410, 1389, 1359, 1223, 1200, 1155, 1090, 1074, 971, 927.

MS (70 eV): m/z (%) = 167(3), 166(7) [M⁺/2], 163(16), 151(15), 149(11), 133(12), 123(14), 121(13), 110(23), 109(51), 107(27), 95(20), 93(20), 81(37), 67(11), 57(66), 55(41), 43(100), 41(57), 18(40).

C₂₂H₃₆O₂ ber. C 79.47 H 10.91
(332.52) gef. C 79.22 H 10.55

III.3.2.3 1,3-Bis(3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)but-2-en-1-on **93**

Zu einer Lösung von 539 mg (1.60 mmol) **89b** in 10 ml Ether wurden 80 mg (2.00 mmol) NaOH gegeben. Man erhitzte die Lösung 24 h unter Rückfluß. Nach wäßrig-saurer Aufarbeitung wurden 219 mg (43%) **92** als farbloser Feststoff (Schmp.: 91°C) isoliert.

93:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.85, 0.86 (2s, 18 H, 3'-C(CH₃)₃, 3''-C(CH₃)₃), 1.64 (s, 6 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.79 (s, 6 H, 2''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 2.09 (s, 3 H, -CH₃), 6.12 (s, 1 H, 3-H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 15.53 (q, -CH₃), 25.74, 25.82 (2q, 3'-C(CH₃)₃, 3''-C(CH₃)₃), 29.35 (2s, 3'-C(CH₃)₃, 3''-C(CH₃)₃), 42.40, 47.22 (4s, C-1', C-1'', C-3', C-3''), 47.04, 47.62 (2t, C-2', C-4', C-5', C-2'', C-4'', C-5''), 117.79 (d, C-2), 157.95 (s, C-3), 208.73 (s, C-1).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 2953, 2906, 2867, 1669, 1607, 1509, 1472, 1461, 1444, 1358, 1223, 1198, 1092, 875.

MS (70 eV): m/z (%) = 299(1) [M⁺-CH₃], 217(3), 161(11), 121(10), 109(12), 107(22), 105(11), 95(11), 93(15), 91(19), 83(17), 81(19), 79(16), 77(10), 69(14), 67(20), 57(100), 55(42), 43(28), 41(62), 29(25), 18(36).

C₂₂H₃₄O ber. C 84.02 H 10.90

(314.51) gef. C 83.12 H 10.81

III.3.2.4 3-tert-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-ylphenylketon 89c

Zu einer Lösung von 550 mg (3.30 mmol) **91** in 20 ml Ether wurden bei -78°C langsam 6.60 mmol PhLi in Ether getropft. Nach dem Auftauen ließ man die Lösung 3 h bei Raumtemperatur rühren. Nach wäßrig-saurer Aufarbeitung wurde der Rückstand durch SC (Petrolether:Essigester 30:1) gereinigt. Es konnten 549 mg (73%) **89c** als farbloser Feststoff (Schmp.: 184 °C) isoliert werden.

89c:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 2.07 (s, 6 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 7.46 (m, 2 H, 2''-H, 6''-H), 7.55 (m, 2 H, 3''-H, 5''-H), 8.01 (m, 1 H, 4''-H).

^{13}C-NMR	(75 MHz, CDCl_3): δ = 25.72 (q, $-\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 29.37 (s, $-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 41.65 (s, C-3'), 48.60 (s, C-1'), 49.77 (t, C-2', C-4', C-5'), 128.31, 128.82 (2d, C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 132.63 (d, C-4''), 136.76 (s, C-1'') 198.55 (s, C-1).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 2979 cm^{-1} , 2966, 2903, 2869, 1662, 1658, 1597, 1578, 1477, 1461, 1447, 1361, 1341, 1314, 1289, 1207, 1176, 871, 763, 693, 676.
MS (70 eV):	m/z (%) = 228(1) [$\text{M}^{+\bullet}$], 213(10), 171(23), 135(10), 105(100), 91(11), 81(13), 77(74), 67(11), 57(15), 55(24), 51(32), 43(16), 41(46), 29(27), 27(20).
$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$	ber. C 84.17 H 8.83
(228.33)	gef. C 84.50 H 8.77

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein^[lit].

III.3.2.5 Bis(3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethandion **89e**

Man tropfte 42.0 mmol **90** in 30 ml Diethylether bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 2.90 g (20.0 mmol) N,N'-Dimethylpiperazin-2,3-dion **99** in 50 ml Diethylether und ließ 5 d bei Raumtemperatur Rühren. Anschließend wurde wäßrig-sauer aufgearbeitet und der gelbe Rückstand bei $90^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Man erhielt 3.81 g (63%) **89e** als gelbes, kristallines Produkt (Schmp.: 106°C).

89e:

^1H-NMR	(400 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (s, 18 H, 3'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3''- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.91 (s, 12 H, 2'- H_2 , 4'- H_2 , 5'- H_2 , 2''- H_2 , 4''- H_2 , 5''- H_2).
^{13}C-NMR	(100 MHz, CDCl_3): δ = 25.64 (2q, 3'- $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, 3''- $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 29.52 (2s, 3'- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$, 3''- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 39.28 (2s, C-3', C-3''), 48.51 (2t, C-2', C-4', C-5', C-2'', C-4'', C-5''), 49.23 (2s, C-1', C-1''), 198.85 (2s, C-1, C-2)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 2959 cm^{-1} , 2912, 2877, 1694, 1510, 1462, 1449, 1388, 1362, 1336, 1266, 1224, 1201, 1142, 1059, 913, 836, 722.

MS (70 eV): m/z (%) = 302(3) [$M^{+\bullet}$], 245(10), 151(18), 123(70), 107(29), 95(28), 93(20), 91(19), 83(14), 81(100), 67(44), 57(28), 55(29).

$C_{20}H_{30}O_2$ ber. C 79.42 H 9.99
(302.44) gef. C 79.03 H 9.95

III.3.2.6 1-(3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-2,2-dimethylpropanon **89f**

Zu einer Lösung von 1.19 g (7.00 mmol) **91** in 30 ml Ether wurden bei -78°C langsam 14.0 mmol $t\text{BuLi}$ in Ether getropft. Nach dem Auftauen ließ man die Lösung 24 h bei Raumtemperatur rühren. Nach wäßrig-saurer Aufarbeitung wurde der Rückstand durch SC (Petrolether:Essigester 30:1) gereinigt. Es konnten 1.28 g (88%) **89f** als farbloser Feststoff (Schmp.: 165°C) isoliert werden.

89f:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (s, 9 H, $3''\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.47 (s, 9H, 1- H_3 , 2- CH_3 , $2'\text{-CH}_3$), 1.90 (s, 6 H, $2''\text{-H}_2$, $4''\text{-H}_2$, $5''\text{-H}_2$),

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 25.70, 26.42 (2q, $-\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 27.07, 29.32 (2s, $-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 40.43 (s, C- $1'$), 44.54 (s, C- $3''$), 49.75 (t, C- $2''$, C- $4''$, C- $5''$), 211.77 (s, C-1)

IR (KBr) $\bar{\nu}$ = 2980 cm^{-1} , 2972, 2958, 2952, 2939, 2906, 2877, 1692, 1510, 1478, 1462, 1392, 1362, 1336, 1201, 1084, 935, 890, 814, 797.

MS (70 eV): m/z (%) = 193(5) [$M^{+\bullet}\text{-CH}_3$], 151(26), 137(19), 123(13), 109(23), 95(53), 81(35), 69(11), 67(44), 57(100), 55(22), 43(23), 41(60), 39(20), 29(32).

$C_{14}H_{24}O$ ber. C 80.71 H 11.61
(208.34) gef. C 80.20 H 11.58

III.3.2.7 Bis(3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)keton **89j**

Zu einer Lösung von 28.0 mmol **90** in 70 ml Ether wurden 1.51 g (14.0 mmol) N,N-Dimethylcarbamoylchlorid **98** in 10 ml Ether bei Raumtemperatur getropft und die Lösung anschließend 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach wäßrig-saurer Aufarbeitung wurde der Rückstand durch SC (Petrolether:Essigester 30:1) gereinigt. Man erhielt 1.53 g (40%) **89j** als farblosen Feststoff (Schmp.: 101°C).

89j:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.84 (s, 18 H, 3-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 1.85 (s, 12 H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 25.71 (2q, 3-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 29.43 (2s, 3-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 40.79 (2s, C-3, C-3'), 48.55 (2t, C-2, C-4, C-5, C-2', C-4', C-5'), 48.66 (2s, C-1, C-1'), 206.92 (s, CO).

IR (KBr) $\bar{\nu}$ = 2956 cm⁻¹, 2909, 2907, 2875, 1681, 1510, 1476, 1463, 1392, 1360, 1199, 1088, 920, 850, 753.

MS (70 eV): *m/z* (%) = 274(1) [M⁺], 259(9), 217(55), 203(14), 175(19), 161(65), 135(42), 133(20), 123(28), 119(21), 109(22), 107(31), 95(22), 91(30), 83(53), 81(100), 67(58), 57(89), 55(62).

C₁₁H₁₈O ber. C 83.15 H 11.01
(274.45) gef. C 83.08 H 10.45

III.3.2.8 3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-N,N-dimethylcarbamid **102**

20.3 mmol **90** in 70 ml Ether wurden zu 4.36 g (40.0 mmol) N,N-Dimethylcarbamoylchlorid **98** in 20 ml Ether bei 0°C getropft und die Lösung anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach wäßrig-saurer Aufarbeitung wurde der Rückstand durch SC (Petrolether:Essigester 50:1) gereinigt. Man erhielt 2.07 g (89%) **102** (Schmp.: 68 °C) als farblosen Feststoff.

102:

¹H-NMR	(300 MHz, CDCl ₃): δ = 0.85 (s, 9 H, 3-C(CH ₃) ₃), 1.91 (s, 6 H, 2-H ₂ , 4-H ₂ , 5-H ₂), 2.92, 3.09 (2s, 6 H, N-CH ₃)
¹³C-NMR	(75 MHz, CDCl ₃): δ = 25.76 (q, -C(CH ₃) ₃), 29.34 (s, -C(CH ₃) ₃), 35.97, 37.35 (2q, N-CH ₃), 48.74 (s, C-3), 49.02 (t, C-2, C-4, C-5), 50.23 (s, C-1), 170.31 (s, CO)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 2976 cm ⁻¹ , 2969, 2958, 2957, 2917, 2903, 2878, 2866, 1634, 1629, 1623, 1620, 1591, 1534, 1514, 1497, 1490, 1476, 1460, 1394, 1361, 1273, 1249, 1223, 1200, 1148, 1130, 1044, 1019, 675.
MS (70 eV):	m/z (%) = 180(10) [M ⁺ -CH ₃], 138(48), 135(27), 112(11), 91(10), 81(19), 79(13), 72(100), 67(25), 65(11), 58(10), 57(18), 55(23), 53(12), 45(10), 44(22), 43(16), 42(20), 41(52), 40(11), 39(30), 29(25), 27(18), 15(27).
C ₁₂ H ₂₁ NO	ber. C 73.80 H 10.84 N 7.17
(195.30)	gef. C 73.64 H 10.99 N 6.85

III.3.3 Synthesen 3-tert-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-substituierter Hydrazone 104**III.3.3.1 3-tert-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-methylhydrazon 104b**

Man versetzte eine Lösung von 166 mg (1.00 mmol) **89b** in 12 ml Hydrazin-Hydrat mit 3 Tropfen konz. H₂SO₄ und erhitze 7d unter Rückfluß. Nach wäßriger Aufarbeitung erhielt man 115 mg (64 %) eines farblosen Feststoffs (Schmp.: 105 °C)

104b:

¹H-NMR	(300 MHz, CDCl ₃): δ = 0.85 (s, 9 H, 3-C(CH ₃) ₃), 1.67 (s, 6 H, 2-H ₂ , 4-H ₂ , 5-H ₂), 1.69 (s, 3 H, -CH ₃), 4.94 (s br, 2 H, -NH ₂)
¹³C-NMR	(75 MHz, CDCl ₃): δ = 13.24 (q, -CH ₃), 25.85 (q, -C(CH ₃) ₃), 29.39 (s, -C(CH ₃) ₃), 39.90 (s, C-3), 47.11 (t, C-2, C-4, C-5), 47.67 (s, C-1), 159.78 (s, CN)

IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3423 \text{ cm}^{-1}, 3284, 3254, 3253, 3208, 2962, 2952, 2908, 2867, 1633, 1614, 1476, 1459, 1448, 1388, 1361, 1224, 1200, 1157, 1133, 1079, 1042, 1015, 931, 697, 671, 660, 655, 654, 600.$
MS (70 eV):	m/z (%) = 179(1) [$M^{+\bullet}-H$], 165(8), 123(100), 107(10), 106(16), 91(14), 79(22), 77(12), 67(10), 65(14), 57(41), 55(14), 53(11), 43(10), 42(28), 41(42), 39(24), 30(20), 29(21), 28(10), 27(16), 15(9).
$C_{11}H_{20}N_2$	ber. C 73.28 H 11.18 N 15.53
(180.29)	gef. C 73.51 H 11.18 N 14.55

III.3.3.2 1-(3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-2,2-dimethylpropanonhydrazon **104f**

Zu einer Lösung von 1.56 g (7.50 mmol) **89f** in 40 ml Hydrazin-Hydrat wurden 3 Tropfen konz. H_2SO_4 gegeben und 7 d unter Rückfluß erhitzt. Nach wäßriger Aufarbeitung wurden 1.11 g (66%) **104f** als farbloser Feststoff (Schmp.: 99°C) isoliert.

104f:

1H-NMR	(300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.86$ (s, 9 H, 3- $C(CH_3)_3$), 1.12 (s, 9 H, 1- $C(CH_3)_3$), 2.13 (s, 6 H, 2- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 5.30 (s br, 2 H, $-NH_2$)
^{13}C-NMR	(75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 25.69$ (q, $-C(\underline{C}H_3)_3$), 28.74 (q, $-C(\underline{C}H_3)_3$), 29.43, 36.20, 39.15 (3s, C-3, $-\underline{C}(CH_3)_3$), 50.56 (t, C-2, C-4, C-5), 51.22 (s, C-1), 155.26 (s, CN)
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3395 \text{ cm}^{-1}, 3309, 3249, 3213, 2971, 2959, 2947, 2931, 2930, 2905, 2870, 1683, 1682, 1656, 1637, 1593, 1509, 1476, 1459, 1390, 1361, 1360, 1224, 1204, 1115, 1102, 1064, 955, 737, 600$
MS (70 eV):	m/z (%) = 207(1) [$M^{+\bullet}-CH_3$], 165(24), 109(19), 107(10), 81(11), 78(12), 69(13), 67(13), 58(10), 57(100), 55(17), 43(24), 41(59), 39(18), 29(36), 27(11).
$C_{14}H_{26}N_2$	ber. C 75.62 H 11.78 N 12.59
(222.38)	gef. C 75.67 H 11.82 N 11.29

III.3.3.3 Bis(3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)hydrazon 104j

Man versetzte eine Lösung von 274 mg (1.00 mmol) **89j** in 12 ml Hydrazin-Hydrat mit 3 Tropfen konz. H₂SO₄ und erhitze 7d unter Rückfluß. Nach wäßriger Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Pentan erhielt man 201 mg (69 %) eines farblosen Feststoffs.

104j:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.84, 0.86 (2s, 18 H, 3-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 1.71, 2.01 (2s, 12 H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 5.35 (s br, 2 H, -NH₂)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 25.74, 25.91 (2q, 3-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 29.43, 29.57 (2s, 3-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 34.91, 36.32, 39.64, 51.75 (4s, C-1, C-1', C-3, C-3'), 48.18, 49.75 (2t, C-2, C-4, C-5, C-2', C-4', C-5').

MS (70 eV): m/z (%) = 288(1) [M⁺], 274(5), 231(100), 199(4), 175(6), 158(9), 145(5), 134(5), 133(4), 119(3), 109(2), 107(3), 93(3), 91(5), 83(4), 81(7), 67(5), 57(15).

III.3.4 Synthesen 3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-substituierter Tosylhydrazone 105

III.3.4.1 (3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)methyltosylhydrazon 105b

Man löste 1.50 g (8.95 mmol) **89b** in 40 ml Methanol, gab anschließend 1.77 g (9.5 mmol) Tosylhydrazin dazu und ließ 24 h bei Raumtemperatur rühren. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abgesaugt und mit Ether nachgewaschen wurde. Man erhielt so 1.43 g (48%) eines Gemisches von **E/Z-105b** (Schmp.: 165°-168°C), das nicht mehr weiter aufgetrennt wurde. Das Verhältnis wurde spektroskopisch auf E:Z = 5:1 bestimmt.

E-105b:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (s, 9 H, 3-C(CH₃)₃), 1.64 (s, 6 H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.69 (s, 3 H, -CH₃), 2.43 (s, 3 H, Ts-CH₃), 7.30, 7.83 (2m, 5 H, 4 arom. H, -NH).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 12.38 (q, $-\text{CH}_3$), 21.58 (q, Ts- CH_3), 25.79 (q, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.36 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.90 (s, C-3), 47.09 (t, C-2, C-4, C-5), 47.83 (s, C-1), 128.16 (2d, C-2', C-6'), 129.29 (2d, C-3', C-5'), 135.38 (s, C-4'), 143.86 (s, C-1').

Z-105b:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (s, 9 H, 3- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.81 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 1.90 (s, 6 H, 2- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), die übrigen Signale werden von den Signalen von **Z-105b** verdeckt.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.36 (q, Ts- CH_3), 49.19 (t, C-2, C-4, C-5), die übrigen Signale sind wegen der geringen Menge nicht mehr sichtbar oder werden von den Signalen von **Z-105b** verdeckt.

IR (KBr) $\bar{\nu}$ = 3277 cm^{-1} , 3212, 2965, 2957, 2929, 2908, 2867, 1595, 1460, 1451, 1448, 1445, 1397, 1361, 1327, 1309, 1290, 1203, 1186, 1169, 1092, 1060, 1036, 948, 926, 901, 814, 705, 694, 655.

MS (70 eV): m/z (%) = 319(1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 277(22), 179(10), 149(40), 135(10), 123(35), 122(47), 121(32), 108(11), 107(26), 106(20), 105(11), 95(48), 94(13), 93(37), 92(12), 91(71), 83(14), 79(27), 77(24), 69(13), 67(18), 65(40), 57(88), 55(65), 53(21), 43(25), 42(20), 41(100), 39(36), 29(46), 27(24).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	ber.	C 64.64	H 7.83	N 8.37	S 9.58
(334.47)	gef.	C 64.44	H 8.17	N 8.36	S 9.57

III.3.4.2 (3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)phenyltosylhydrazon 105c

456 mg (2.00 mmol) **89c** wurden zusammen mit 380 mg (2.40 mmol) Tosylhydrazin in 20 ml Methanol 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abgesaugt und mit Ether nachgewaschen wurde. Man erhielt so 590 mg (72%) **105c** (Schmp.: 182°C) als farblosen Feststoff.

105c:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 (s, 9 H, 3-C(CH₃)₃), 1.65 (s, 6 H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.46 (s, 3 H, Ts-CH₃) 6.97, 7.32, 7.41, 7.79 (4m, 10 H, 9 arom. H, -NH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 21.61 (q, Ts-CH₃), 25.81 (q, -C(CH₃)₃), 29.43 (s, -C(CH₃)₃), 39.68 (s, C-3), 47.61 (t, C-2, C-4, C-5), 48.54 (s, C-1), 126.99, 127.74, 129.36, 129.41, 129.57 (5d, arom-C), 131.22, 135.53, 143.79 (3s, arom.-C), 156.50 (s, CN).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3224 cm⁻¹, 2960, 2926, 2908, 2867, 1392, 1359, 1329, 1312, 1213, 1189, 1157, 1096, 949, 904, 819, 763, 704, 696, 667.

MS (70 eV): m/z (%) = 339(11) [M⁺-C(CH₃)₃], 211(16), 185(13), 184(12), 183(27), 169(10), 168(18), 157(22), 156(12), 155(33), 141(19), 129(14), 128(16), 115(33), 105(11), 104(13), 92(16), 91(100), 89(15), 81(10), 79(12), 77(38), 69(16), 67(15), 65(54), 63(13), 57(77), 55(71), 53(12), 51(13), 43(17), 41(98), 39(34), 29(51), 27(16).

C₂₃H₂₈N₂O₂S ber. C 69.66 H 7.12 N 7.06 S 8.08

(396.55) gef. C 69.26 H 7.42 N 7.18 S 8.25

III.3.4.3 1-(3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-2,2-dimethylpropanontosylhydrazon 105f

Man löste 1.64 g (7.80 mmol) **89f** in 20 ml Methanol, gab anschließend 1.30 g (8.20 mmol) Tosylhydrazin dazu und ließ 24 h bei Raumtemperatur rühren. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abgesaugt und mit Ether nachgewaschen wurde. Man erhielt so 1.84 g (63%) eines Gemisches von **E/Z-105f** (Schmp.: 165°-167°C), das nicht mehr weiter aufgetrennt wurde. Das Verhältnis wurde spektroskopisch auf E:Z = 1:19 bestimmt.

Z-105f:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (s, 9 H, 3''-C(CH₃)₃), 1.04 (s, 9 H, 3-H₃, 2-CH₃, 2'-CH₃), 2.06 (s, 6 H, 2''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 2.42 (s, 3 H, Ts-CH₃), 7.29, 7.80 (2m, 5 H, 4 arom. H, -NH).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.58 (q, Ts-CH₃), 25.65 (q, -C(CH₃)₃), 28.38 (q, -C(CH₃)₃), 29.43, 36.14, 40.09 (3s, -C(CH₃)₃, -C(CH₃)₃, C-3), 51.18 (t, C-2, C-4, C-5), 51.59 (s, C-1), 128.28 (2d, C-2', C-6'), 129.24 (2d, C-3', C-5'), 135.38 (s, C-4'), 143.71 (s, C-1'), 160.63 (s, CN).

E-105f:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (s, 9 H, 3''-C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9 H, 3-H₃, 2-CH₃, 2'-CH₃), 1.92 (s, 6 H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.44 (s, 3 H, Ts-CH₃), 7.35 die übrigen Signale werden von den Signalen von **E-105f** verdeckt.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 26.46 (q, -C(CH₃)₃), 49.80 (t, C-2, C-4, C-5), 129.92 (d), die übrigen Signale sind wegen der geringen Menge nicht mehr sichtbar oder werden von den Signalen von **E-105f** verdeckt.

IR (KBr) $\bar{\nu}$ = 3232 cm^{-1} , 2980, 2962, 2928, 2911, 2910, 2874, 1600, 1476, 1459, 1449, 1378, 1363, 1330, 1309, 1290, 1226, 1223, 1205, 1186, 1163, 1091, 1030, 1008, 979, 875, 815, 708, 690, 649

MS (70 eV): m/z (%) = 319(1) [$\text{M}^+\cdot$ -C(CH₃)₃], 221(9), 165(33), 137(20), 135(14), 121(15), 109(22), 107(16), 95(11), 93(14), 92(13), 91(52), 81(20), 79(15), 77(10), 69(13), 67(17), 65(23), 57(100), 55(51), 53(12), 43(22), 41(81), 39(20), 29(43), 27(10).

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	ber.	C 66.98	H 8.57	N 7.44	S 8.51
(376.56)	gef.	C 66.32	H 8.53	N 7.53	S 8.58

III.3.4.4 1,2-Bis(3-tert-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethan-2-on-1-tosylhydrazon 105e

362 mg (1.20 mmol) **89e** wurden zusammen mit 228 mg (1.30 mmol) Tosylhydrazin in 10 ml Methanol 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abgesaugt und mit Ether nachgewaschen wurde. Nach Einengen der Mutterlauge und erneutem Absaugen des Niederschlags erhielt man 208 mg (50%) **105e** als farblosen Feststoff.

105e:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83, 0.84 (2s, 18 H, 3-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 1.76, 2.07 (2s, 12 H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.45 (s, 3 H, Ts-CH₃), 7.35, 7.84 (2m, 4 H, arom. H), 8.70 (s br, 1 H, -NH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 21.64 (q, Ts-CH₃), 25.63, 25.77 (2q, 3-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 29.37, 29.59 (2s, 3-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 32.98, 40.86 (2s, C-3, C-3'), 48.38, 52.62 (2s, C-1, C-1'), 49.25, 50.53 (2t, C-2, C-4, C-5, C-2', C-4', C-5'), 128.31 (2d, C-2'', C-6''), 129.80 (2d, C-3'', C-5''), 134.84 (s, C-4''), 144.82 (s, C-1''), 161.19 (s, CN), 196.45 (s, CO).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3235 cm⁻¹, 2960, 2931, 2912, 2875, 1681, 1597, 1473, 1459, 1380, 1360, 1350, 1304, 1201, 1188, 1164, 1076, 919, 878, 837, 818, 748, 721, 669.

MS (70 eV): m/z (%) = 315(3) [M⁺-C₇H₇O₂S], 107(21), 105(14), 95(20), 93(17), 92(25), 91(47), 83(14), 81(60), 79(26), 77(19), 69(16), 67(38), 65(33), 57(79), 55(51), 53(17), 43(34), 41(100), 39(34), 29(44), 27(17).

III.3.4.5 Bis(3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)tosylhydrazon 105j

Eine Lösung von 880 mg (3.00 mmol) **89j** und 550 mg (3.50 mmol) Tosylhydrazin in 20 ml Methanol wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abgesaugt und aus Ether umkristallisiert. Man erhielt 1.01 g (70%) **105j** als farblosen Feststoff (Schmp.: 198°C).

105j:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.82, 0.83 (s, 18 H, 3-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 1.69, 1.96 (2s, 12 H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.42 (s, 3 H, Ts-CH₃), 7.29, 7.81 (2m, 4 H, arom. H), 7.92 (s br, 1 H, -NH).

^{13}C-NMR	(75 MHz, CDCl_3): δ = 21.61 (q, Ts- CH_3), 25.64, 25.82 (2q, 3- $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, 3'- $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 29.41, 29.53 (2s, 3- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$, 3'- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 39.48 (s, C-3 oder C-3'), 48.46, 50.74 (2t, C-2, C-4, C-5, C-2', C-4', C-5'), 52.04 (s, C-1 oder C-1'), 128.17 (2d, C-2'', C-6''), 129.31 (2d, C-3'', C-5''), 136.45 (s, C-4''), 143.86 (s, C-1'), 163.77 (s, CN).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3444 cm^{-1} , 3217, 2961, 2930, 2929, 2909, 2870, 1460, 1393, 1361, 1327, 1307, 1204, 1158, 1092, 938, 900, 843, 814, 683, 642.
MS (70 eV):	m/z (%) = 427(1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 385(25), 287(11), 229(13), 201(10), 173(19), 159(13), 158(12), 147(16), 145(23), 133(17), 132(12), 131(14), 121(13), 119(15), 109(13), 107(13), 105(16), 95(15), 91(62), 83(24), 81(39), 79(20), 69(21), 67(26), 65(24), 57(100), 55(63), 43(25), 41(81), 29(35).
$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	ber. C 70.55 H 8.65 N 6.32 S 7.24
(442.66)	gef. C 70.11 H 8.73 N 6.28 S 7.25

III.3.4.6 1,2-Bis(3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethandionbistosylhydrazon **105k**

468 mg (1.55 mmol) **89e** wurden zusammen mit 1.86 g (10.0 mmol) Tosylhydrazin in 25 ml Methanol 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abgesaugt und mit Ether nachgewaschen wurde. Nach Einengen der Mutterlauge und erneutem Absaugen des Niederschlags erhielt man 523 mg (53%) **105k** als farblosen Feststoff.

105k:

^1H-NMR	(300 MHz, CDCl_3): δ = 0.81 (s, 18 H, 3- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.86 (s, 12 H, 2- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 2'- H_2 , 4'- H_2 , 5'- H_2), 2.42 (s, 6 H, Ts- CH_3), 7.30, 7.76 (2m, 8 H, arom. H), 8.40 (s br, 2 H, -NH).
^{13}C-NMR	(75 MHz, CDCl_3): δ = 21.60 (2q, Ts- CH_3), 25.67 (2q, 3- $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, 3'- $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 29.50 (2s, 3- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$, 3'- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 34.60 (2s, C-3, C-3'), 50.74 (2t, C-2, C-4, C-5, C-2', C-4', C-5'), 51.89 (2s, C-1, C-1'), 128.21 (4d, C-2'', C-6''), 129.68 (4d, C-3'', C-5''), 135.10 (2s, C-4''), 144.39 (2s, C-1'), 148.89 (s, CN).

IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3249 \text{ cm}^{-1}, 3248, 2960, 2932, 2910, 2871, 1598, 1460, 1449, 1372, 1363, 1332, 1308, 1206, 1187, 1165, 1163, 1121, 1093, 1075, 1018, 1010, 934, 838, 816, 735, 705, 666, 606.$
$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$	ber. C 63.92 H 7.26 N 8.77 S 10.04
(638.88)	gef. C 63.57 H 7.47 N 8.46 S 9.97

III.3.5 Gasphasenpyrolysen der Tosylhydrazone **105b**

III.3.5.1 allgemeine Arbeitsvorschrift für die Gasphasenpyrolysen

Zu einer Lösung der jeweils eingesetzten Menge **105** in 20 ml Ether wurden langsam bei 0°C 1 äq. Methyllithium in Ether getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vorsichtig bei Membranpumpenvakuum abgezogen und das Salz **106** im Hochvakuum bei 10^{-5} Torr getrocknet. Für die Pyrolysen wurden die Salze **106** bei 10^{-5} Torr über ein Ölbad auf Temperaturen von 100°C bis 140°C erhitzt und die Produkte über eine möglichst kurze Destillationsbrücke in einer Kühlfalle bei -78°C aufgefangen.

III.3.5.2 Pyrolyse von **105b**

334 mg (1.00 mmol) **105b** wurden nach III.3.5.1 deprotoniert und die Pyrolyse bei 100°C/ 10^{-5} Torr durchgeführt. Man erhielt 100 mg (33%) eines Gemisches von 1-*tert*-Butyl-4-methylbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en **84b** und 3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-ylethen **107** im Verhältnis 2:1. Das Gemisch konnte nicht weiter aufgetrennt werden.

84b:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.19 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 2.11, 2.35 (2m, 4 H, 5-H₂, 6-H₂), 6.45, 6.63 (2d, 2 H, $^3J_{HH} = 5.5$ Hz, 2-H, 3-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 17.95 (q, -CH₃), 26.86 (q, -C(CH₃)₃), 30.05 (s, -C(CH₃)₃), 45.96, 61.17 (2s, C-1, C-4), 68.52 (2t, C-5, C-6), 143.24, 146.78 (2d, C-2, C-3).

107:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 1.60, (s, 6 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 4.98, 5.03 (2dd, 2 H, 2-H₂), 5.97 (dd, 1 H, 1-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 25.89 (q, -C(CH₃)₃), 29.40 (s, -C(CH₃)₃), 38.22 (s, C-3'), 47.62 (s, C-1'), 47.81 (t, C-2', C-4', C-5'), 114.12 (d, C-2), 138.52 (s, C-1).

Die Daten von **107** stimmen mit den Literaturwerten überein^[86].

III.3.5.3 Pyrolyse von **105f**

376 mg (1.00 mmol) **105f** wurden nach III.3.5.1 deprotoniert und die Pyrolyse bei 130°C/10⁻⁵ Torr durchgeführt. Man erhielt 80 mg eines Gemisches von (3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-*tert*-butyldiazomethan **83f**, 1,4-Di-*tert*-butylbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en **84f** und 1-(3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-2,2-dimethylcyclopropan **110**. Das Gemisch konnte nicht weiter aufgetrennt werden.

Für eine weiteren Pyrolyse bei 130°C/10⁻³ Torr wurden 376 mg (1.00 mmol) **105f** eingesetzt. Man erhielt 66 mg (34%) eines Gemisches aus **84f** und **110** im Verhältnis 1.4 : 1, das sich ebenfalls nicht weiter auftrennen ließ.

83f:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 (s, 9 H, 3'-C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 1.71 (s, 6 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 25.93 (q, 3'-C(CH₃)₃), 29.18 (q, -C(CH₃)₃), 29.60 (s, 3'-C(CH₃)₃), 30.58 (s, -C(CH₃)₃), 32.87 (s, C=N), 38.22 (s, C-3'), 47.62 (s, C-1'), 49.50 (t, C-2', C-4', C-5').

84f:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (s, 18 H, -C(CH₃)₃), 2.20 (m, 4 H, 5-H₂, 6-H₂), 6.66 (s, 2 H, 2-H, 3-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 26.84 (2q, -C(CH₃)₃), 30.11 (2s, -C(CH₃)₃), 59.11 (2s, C-1, C-4), 62.07 (2t, C-5, C-6), 143.40 (2d, C-2, C-3).

110:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.09, 0.38, 0.64 (3dd, 3H, J_{HH} = 9, 5.7, 3.8 Hz, 1-H, 3-H₂) 0.85 (s, 9 H, 3'-C(CH₃)₃), 0.99, 1.09 (2s, 6 H, 2-CH₃), 1.44 (s, 6 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 17.19 (s, C-2), 18.30 (t, C-3), 20.63 (d, C-1), 25.42, 27.92 (2q, 2-CH₃), 25.98 (q, 3'-C(CH₃)₃), 29.38 (s, 3'-C(CH₃)₃), 39.48 (s, C-3'), 49.03 (t, C-2', C-4', C-5'), 52.04 (s, C-1').

III.3.5.4 Pyrolyse von 105c

396 mg (1.00 mmol) **105c** wurden nach III.3.5.1 deprotoniert und die Pyrolyse bei 100°C/10⁻⁵ Torr durchgeführt. Man erhielt ein Gemisch von (3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-phenyldiazomethan **83c** und 1-*tert*-Butyl-3-phenylbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en **84c**. Nach Abdestillieren von **84c** bei Raumtemperatur/10⁻⁵ Torr konnten 183 mg (76%) **83c** als dunkelrote Flüssigkeit isoliert werden. Durch Kristallisieren aus Pentan bei -78°C wurden röntgenfähige Kristalle erhalten.

Nach einer weiteren Pyrolyse mit gleicher Ansatzgröße und unter gleichen Bedingungen wurde **84c**, wie oben beschrieben, destillativ abgetrennt und das verbliebene **83c** erneut pyrolysiert. Durch mehrere Wiederholungen dieser Prozedur konnten insgesamt 102 mg (48%) **84c** als farbloses Öl isoliert werden.

83c:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.76 (s, 9 H, 3'-C(CH₃)₃), 1.64 (s, 6 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 6.89, 7.16 (2m, 5 H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 26.14 (q, 3'-C(CH₃)₃), 29.94 (s, 3'-C(CH₃)₃), 32.68 (s, C=N), 48.83 (t, C-2', C-4', C-5'), 49.89 (s, C-1'), 122.38, 129.37 (2d, C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 123.84 (d, C-4''), 132.15 (s, C-1'').

IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3058 cm⁻¹, 3027, 2959, 2958, 2929, 2904, 2869, 2040, 2004, 1666, 1597, 1581, 1572, 1494, 1476, 1461, 1448, 1361, 1343, 1334, 1323, 1287, 1268, 1224, 1207, 1133, 747, 692, 691, 670.

84c:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.95 (s, 9 H, -C(CH₃)₃), 2.55, 2.76 (2m, 4 H, 5-H₂, 6-H₂), 6.73, 6.78 (2d, 2 H, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 2-H, 3-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 26.87 (q, -C(CH₃)₃), 30.14 (s, -C(CH₃)₃), 52.98, 60.80 (2s, C-1, C-4), 68.32 (t, C-5, C-6), 126.21, 128.2 (2d, C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 125.97 (d, C-4''), 142.9 (s, C-1''), 143.08, 146.18 (2d, C-2, C-3).

III.5.3.5 Pyrolyse von 105j

884 mg (2.00 mmol) **105j** wurden nach III.3.5.1 deprotoniert und die Pyrolyse bei 130°C/10⁻⁵ Torr durchgeführt. Man erhielt 191 mg (37%) 1-(3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-4-*tert*-butylbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en **84j** als farblosen Feststoff (Schmp.: 76°C).

84j:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.82, 0.88 (2s, 18 H, 4-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 1.42 (s, 6 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.11, 2.23 (2m, 4 H, 5-H₂, 6-H₂), 6.54, 6.64 (2d, 2 H, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 2-H, 3-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 25.92, 26.84 (2q, 4-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 29.43, 30.10 (2s, 4-C(CH₃)₃, 3'-C(CH₃)₃), 36.57, 47.21 (2s, C-1', C-3'), 45.42 (t, C-2', C-4', C-5'), 50.59, 60.69 (2s, C-1, C-4), 64.85 (t, C-5, C-6), 143.12, 146.16 (2d, C-2, C-3).

IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}, 2955, 2902, 2864, 1712, 1470, 1462, 1461, 1390, 1360, 1320, 1305, 1221, 1204, 1155, 1088, 1037, 1018, 941, 664.$
MS (70 eV):	m/z (%) = 201(1) [$M^{+\bullet}$ -C(CH ₃) ₃], 145(9), 143(6), 135(4), 131(8), 123(7), 105(11), 97(12), 95(10), 91(19), 83(28), 81(18), 79(11), 69(16), 67(17), 57(100), 55(39), 43(35), 41(62), 39(15), 29(33), 27(11).
C₁₉H₃₀	ber. C 88.30 H 11.70
(258.45)	gef. C 87.38 H 12.23

III.3.5.6 Pyrolyse von 105e

470 mg (1.00 mmol) **105e** wurden nach III.3.5.1 deprotoniert und die Pyrolyse bei 110°C/10⁻⁵ Torr durchgeführt. Man erhielt 92 mg (32%) Bis(3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)keten **112** als leicht gelblichen Feststoff.

112:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.84$ (s, 18 H, 3'-C(CH₃)₃, 3''-C(CH₃)₃), 1.63 (2s, 12 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 2''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 25.97$ (2q, 3'-C(CH₃)₃, 3''-C(CH₃)₃), 29.78 (2s, 3'-C(CH₃)₃, 3''-C(CH₃)₃), 31.96 (s, C-3', C-3''), 49.01 (2t, C-2', C-4', C-5', C-2'', C-4'', C-5''), 50.50 (s, C-1', C-1''), die Signale von C-1 und C-2 sind nicht sichtbar.

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 2959 \text{ cm}^{-1}, 2958, 2927, 2905, 2868, 2095, 2090, 2084, 1629, 1460, 1359, 1344, 1300, 1226, 1198, 988.$

III.3.5.7 Pyrolyse von 105k

638 mg (1.00 mmol) **105k** wurden nach III.3.5.1 mit 2 äq. MeLi deprotoniert und die Pyrolyse bei 130°C/10⁻⁵ Torr durchgeführt. Man erhielt 22 mg (8%) Bis(3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-

1-yl)ethin **113** als farbloses Öl. Durch wäßrige Aufarbeitung des Pyrolyserückstandes wurde ausschließlich **105k** wiedergewonnen.

Eine weitere Pyrolyse gleicher Ansatzgröße wurde nach Deprotonierung von **105k** mit 1 äq. MeLi bei gleichen Bedingungen durchgeführt. Die spektroskopische Untersuchung des Produkts lieferte auch hier nur **113** als einziges Produkt. Die Ausbeute wurde wegen der geringen Menge nicht bestimmt.

113:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.81 (s, 18 H, 3'-C(CH₃)₃, 3''-C(CH₃)₃), 1.80 (2s, 12 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 2''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 25.81 (2q, 3'-C(CH₃)₃, 3''-C(CH₃)₃), 29.44 (2s, 3'-C(CH₃)₃, 3''-C(CH₃)₃), 51.2 (2t, C-2', C-4', C-5', C-2'', C-4'', C-5''), 79.55 (C-1, C-2).

III.4 Syntheserversuch von Bicyclo[1.1.1]pent-1(2)-en 134a

III.4.1 Bicyclo[1.1.1]pent-1-yllessigsäure 164

1.50 g (14.0 mmol) nach Literatur^[83a] erhaltenes **163** wurde in einem Gemisch aus 50 ml Chloroform, 50 ml Acetonitril und 80 ml Wasser gelöst und mit 11.4 g (53.3 mmol) Natriumperiodat versetzt. Nach Zugabe von 72 mg Rutheniumtrichlorid-Hydrat wurde die Suspension 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit 100 ml Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in Ether aufgenommen, mit Aktivkohle versetzt und 30 min gerührt. Nach Abfiltrieren, erneutem Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 10⁻³ Torr und 52°C Badtemperatur destilliert. Man erhielt 393 mg (22%) **164** als farbloses, äußerst unangenehm riechendes Öl.

164:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.82 (s, 6 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.49 (s, 1 H, 3'-H), 2.50 (s, 2 H, 2-H₂), 10.48 (s br, 1H, OH)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 27.97 (d, C-3'), 38.17 (t, C-2), 40.50 (s, C-1'), 51.17 (t, C-2', C-4', C-5'), 178.12 (s, C-1)

III.4.2 2-(Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-1-phenylethanon 161

Zu einer Lösung von 442 mg (3.50 mmol) **164** in 35 ml Ether wurden bei -78°C langsam 7.00 mmol PhLi in Ether getropft. Nach dem Auftauen ließ man die Lösung 3 h bei Raumtemperatur rühren. Nach wäßrig-saurer Aufarbeitung wurde der Rückstand durch SC (Petrolether:Essigester 30:1) gereinigt. Es konnten 215 mg (33%) **89c** als farbloses Öl isoliert werden.

161:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.78 (s, 6 H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.48 (s, 1 H, 3'-H), 3.12 (s, 2 H, 2-H₂), 7.50, 7.91 (2m, 5H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 28.37 (d, C-3'), 41.46 (s, C-1') 42.20 (t, C-2), 51.61 (t, C-2', C-4', C-5'), 128.43, 128.51 (2d, C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 132.96 (d, C-4''), 137.25 (s, C-1''), 198.80 (s, C-1)

IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2669 cm⁻¹, 2907, 2906, 2871, 1683, 1680, 1678, 1597, 1580, 1447, 1355, 1316, 1304, 1283, 1254, 1218, 1198, 1180, 1014, 1001, 772, 745, 714, 689, 624.

MS (70 eV): m/z (%) = 106(8) [M⁺• - C₆H₉], 105(100), 91(1), 79(1), 78(4), 77(44), 65(2), 51(15), 41(5), 39(10), 27(5).

C₁₃H₁₄O ber. C 83.83 H 7.58

(186.25) gef. C 83.35 H 7.70

IV Anhang

IV.1 Röntgenstruktur von 3-*tert*-Butylbicyclo[1.1.1]pent-1-ylphenyldiazomethan 83c

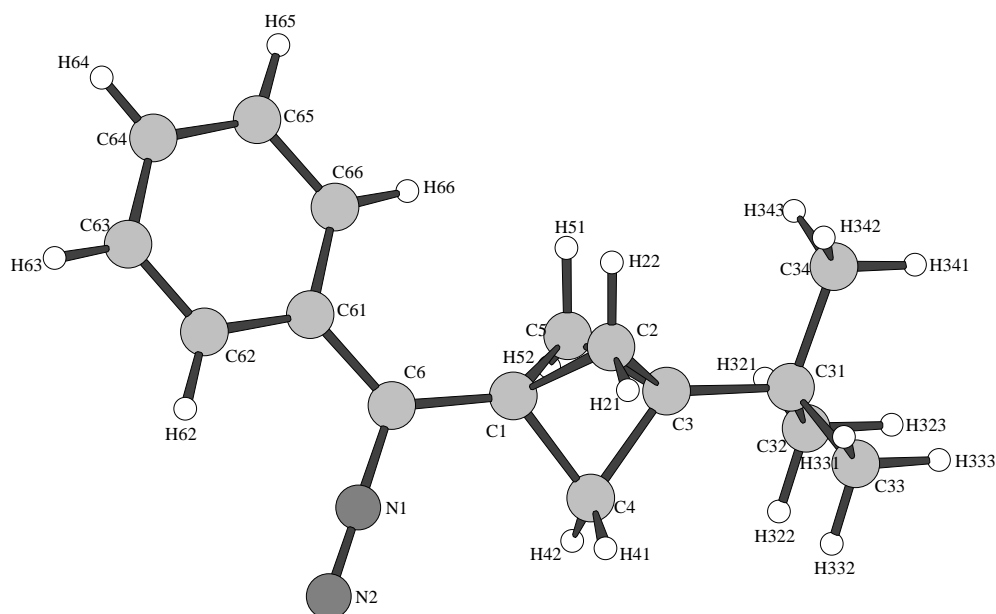


Table 1. Crystal data and structure refinement for ollie2.

Identification code	ollie2
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₀ N ₂
Formula weight	240.34
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P(-1)(no.2)
Unit cell dimensions	a = 6.0547(12) Å alpha = 88.12(2) deg. b = 10.378(2) Å beta = 83.53(2) deg. c = 10.976(2) Å gamma = 82.33(2) deg.

Volume	679.0(2) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.175 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.069 mm ⁻¹
F(000)	260
Crystal size	0.385 x 0.385 x 0.0385 mm
Theta range for data collection	2.70 to 26.45 deg.
Index ranges	-7<=h<=7, -12<=k<=12, -13<=l<=13
Reflections collected / unique	6515 / 2532 [R(int) = 0.0627]
Completeness to 2theta = 26.45	90.4%
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	none and none
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2532 / 0 / 244
Goodness-of-fit on F ²	0.947
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0982
R indices (all data)	R1 = 0.0664, wR2 = 0.1075
Extinction coefficient	0.021(6)
Largest diff. peak and hole	0.186 and -0.182 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ollie2.
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	723(2)	2145(2)	-338(1)	21(1)
C(2)	1533(3)	3202(2)	-1258(1)	24(1)
C(3)	1668(2)	1961(2)	-2025(1)	21(1)
C(31)	2426(2)	1807(2)	-3388(1)	22(1)
C(32)	2052(3)	466(2)	-3788(2)	30(1)
C(33)	4921(3)	1956(2)	-3615(2)	25(1)
C(34)	1082(3)	2864(2)	-4116(2)	29(1)
C(4)	2716(3)	1188(2)	-940(2)	25(1)
C(5)	-661(3)	1766(2)	-1350(2)	26(1)
C(6)	83(2)	2259(2)	1018(1)	22(1)
N(1)	1589(2)	1697(1)	1708(1)	23(1)
N(2)	2894(2)	1200(2)	2308(1)	33(1)
C(61)	-1923(3)	3006(2)	1641(1)	22(1)
C(62)	-2131(3)	3232(2)	2909(2)	29(1)
C(63)	-4059(3)	3924(2)	3480(2)	33(1)

C(64)	-5827(3)	4404(2)	2825(2)	31(1)
C(65)	-5636(3)	4194(2)	1577(2)	28(1)
C(66)	-3709(3)	3501(2)	989(2)	24(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for ollie2.

C(1)-C(6)	1.500(2)
C(1)-C(5)	1.554(2)
C(1)-C(4)	1.556(2)
C(1)-C(2)	1.556(2)
C(1)-C(3)	1.883(2)
C(2)-C(3)	1.550(2)
C(2)-H(21)	0.993(19)
C(2)-H(22)	1.013(18)
C(3)-C(31)	1.522(2)
C(3)-C(5)	1.552(2)
C(3)-C(4)	1.561(2)
C(31)-C(32)	1.525(2)
C(31)-C(33)	1.531(2)
C(31)-C(34)	1.534(2)
C(32)-H(321)	1.02(2)
C(32)-H(322)	1.04(2)
C(32)-H(323)	1.05(2)
C(33)-H(331)	1.03(2)
C(33)-H(332)	0.992(18)
C(33)-H(333)	1.02(2)
C(34)-H(341)	0.99(2)
C(34)-H(342)	1.00(2)
C(34)-H(343)	1.014(19)
C(4)-H(41)	0.976(19)
C(4)-H(42)	1.00(2)
C(5)-H(51)	1.044(19)
C(5)-H(52)	0.99(2)
C(6)-N(1)	1.315(2)
C(6)-C(61)	1.463(2)
N(1)-N(2)	1.1455(19)
C(61)-C(66)	1.395(2)
C(61)-C(62)	1.408(2)
C(62)-C(63)	1.383(2)
C(62)-H(62)	1.00(2)
C(63)-C(64)	1.385(3)
C(63)-H(63)	0.98(2)
C(64)-C(65)	1.383(3)
C(64)-H(64)	0.949(19)
C(65)-C(66)	1.390(2)
C(65)-H(65)	0.98(2)
C(66)-H(66)	0.981(19)
C(6)-C(1)-C(5)	129.54(13)
C(6)-C(1)-C(4)	124.38(13)
C(5)-C(1)-C(4)	87.23(12)
C(6)-C(1)-C(2)	127.91(14)
C(5)-C(1)-C(2)	86.76(12)
C(4)-C(1)-C(2)	87.27(11)
C(6)-C(1)-C(3)	177.16(12)
C(5)-C(1)-C(3)	52.63(9)
C(4)-C(1)-C(3)	52.95(9)
C(2)-C(1)-C(3)	52.53(9)
C(3)-C(2)-C(1)	74.64(11)

C(3)-C(2)-H(21)	116.3(10)
C(1)-C(2)-H(21)	114.7(10)
C(3)-C(2)-H(22)	114.3(11)
C(1)-C(2)-H(22)	115.6(10)
H(21)-C(2)-H(22)	115.2(15)
C(31)-C(3)-C(2)	127.44(13)
C(31)-C(3)-C(5)	127.04(14)
C(2)-C(3)-C(5)	87.07(11)
C(31)-C(3)-C(4)	127.21(12)
C(2)-C(3)-C(4)	87.33(12)
C(5)-C(3)-C(4)	87.15(12)
C(31)-C(3)-C(1)	179.71(14)
C(2)-C(3)-C(1)	52.84(9)
C(5)-C(3)-C(1)	52.74(9)
C(4)-C(3)-C(1)	52.72(9)
C(3)-C(31)-C(32)	109.67(13)
C(3)-C(31)-C(33)	108.64(13)
C(32)-C(31)-C(33)	109.85(13)
C(3)-C(31)-C(34)	109.43(12)
C(32)-C(31)-C(34)	109.79(15)
C(33)-C(31)-C(34)	109.43(14)
C(31)-C(32)-H(321)	112.2(12)
C(31)-C(32)-H(322)	108.9(12)
H(321)-C(32)-H(322)	111.3(16)
C(31)-C(32)-H(323)	109.8(12)
H(321)-C(32)-H(323)	106.1(17)
H(322)-C(32)-H(323)	108.5(15)
C(31)-C(33)-H(331)	109.5(10)
C(31)-C(33)-H(332)	113.1(10)
H(331)-C(33)-H(332)	107.8(15)
C(31)-C(33)-H(333)	108.4(12)
H(331)-C(33)-H(333)	110.0(16)
H(332)-C(33)-H(333)	108.1(15)
C(31)-C(34)-H(341)	109.1(11)
C(31)-C(34)-H(342)	111.0(12)
H(341)-C(34)-H(342)	108.3(17)
C(31)-C(34)-H(343)	113.4(11)
H(341)-C(34)-H(343)	108.2(17)
H(342)-C(34)-H(343)	106.7(15)
C(1)-C(4)-C(3)	74.33(11)
C(1)-C(4)-H(41)	115.4(11)
C(3)-C(4)-H(41)	117.7(11)
C(1)-C(4)-H(42)	115.4(10)
C(3)-C(4)-H(42)	117.7(12)
H(41)-C(4)-H(42)	111.8(16)
C(3)-C(5)-C(1)	74.63(11)
C(3)-C(5)-H(51)	115.6(10)
C(1)-C(5)-H(51)	116.8(11)
C(3)-C(5)-H(52)	117.0(10)
C(1)-C(5)-H(52)	116.0(12)
H(51)-C(5)-H(52)	112.1(15)
N(1)-C(6)-C(61)	117.25(14)
N(1)-C(6)-C(1)	115.32(13)
C(61)-C(6)-C(1)	127.23(14)
N(2)-N(1)-C(6)	179.52(18)
C(66)-C(61)-C(62)	118.03(14)
C(66)-C(61)-C(6)	120.50(14)
C(62)-C(61)-C(6)	121.46(15)
C(63)-C(62)-C(61)	120.38(17)
C(63)-C(62)-H(62)	120.9(11)
C(61)-C(62)-H(62)	118.7(11)
C(62)-C(63)-C(64)	121.11(16)
C(62)-C(63)-H(63)	119.2(11)

C(64)-C(63)-H(63)	119.7(11)
C(65)-C(64)-C(63)	119.01(15)
C(65)-C(64)-H(64)	119.2(13)
C(63)-C(64)-H(64)	121.8(13)
C(64)-C(65)-C(66)	120.62(17)
C(64)-C(65)-H(65)	121.1(11)
C(66)-C(65)-H(65)	118.3(11)
C(65)-C(66)-C(61)	120.85(15)
C(65)-C(66)-H(66)	118.3(10)
C(61)-C(66)-H(66)	120.9(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ollie2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	23(1)	23(1)	19(1)	-1(1)	-2(1)	-4(1)
C(2)	28(1)	23(1)	20(1)	-1(1)	-2(1)	-4(1)
C(3)	20(1)	22(1)	20(1)	-2(1)	-2(1)	-3(1)
C(31)	22(1)	26(1)	18(1)	-2(1)	-2(1)	-3(1)
C(32)	31(1)	34(1)	25(1)	-8(1)	1(1)	-9(1)
C(33)	23(1)	29(1)	23(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
C(34)	25(1)	39(1)	20(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(4)	28(1)	26(1)	20(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
C(5)	25(1)	33(1)	20(1)	-5(1)	1(1)	-8(1)
C(6)	23(1)	25(1)	18(1)	1(1)	-4(1)	-3(1)
N(1)	26(1)	24(1)	21(1)	-1(1)	-1(1)	-5(1)
N(2)	35(1)	33(1)	30(1)	4(1)	-9(1)	-2(1)
C(61)	27(1)	19(1)	21(1)	-1(1)	0(1)	-6(1)
C(62)	38(1)	28(1)	20(1)	-2(1)	-3(1)	-1(1)
C(63)	46(1)	29(1)	22(1)	-5(1)	4(1)	-3(1)
C(64)	34(1)	24(1)	32(1)	-3(1)	9(1)	-2(1)
C(65)	28(1)	24(1)	31(1)	0(1)	-1(1)	-3(1)
C(66)	27(1)	24(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ollie2.

	x	y	z	U(eq)
H(21)	2980(3)	3485(18)	-1114(16)	25(4)
H(22)	330(3)	3927(18)	-1468(16)	26(4)
H(321)	410(3)	330(2)	-3665(18)	41(5)
H(322)	3020(3)	-240(2)	-3313(19)	39(5)
H(323)	2560(3)	360(2)	-4730(2)	46(6)
H(331)	5170(3)	2860(2)	-3329(18)	39(5)
H(332)	5880(3)	1289(18)	-3174(16)	21(4)
H(333)	5420(3)	1870(2)	-4530(2)	44(6)

H(341)	1620(3)	2780(2)	-5000(2)	40(5)
H(342)	1290(3)	3750(2)	-3860(19)	39(5)
H(343)	-590(3)	2817(19)	-4007(17)	36(5)
H(41)	4200(3)	1352(18)	-772(16)	28(5)
H(42)	2540(3)	240(2)	-842(18)	38(5)
H(51)	-2000(3)	2444(19)	-1568(17)	34(5)
H(52)	-1050(3)	870(2)	-1296(17)	32(5)
H(62)	-880(3)	2860(2)	3387(18)	36(5)
H(63)	-4170(3)	4070(2)	4370(2)	41(5)
H(64)	-7160(3)	4880(2)	3209(19)	40(5)
H(65)	-6840(3)	4540(2)	1085(18)	36(5)
H(66)	-3640(3)	3362(18)	105(17)	26(4)

Table 6. Torsion angles [deg] for ollie2.

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	176.45(16)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	-43.72(10)
C(4)-C(1)-C(2)-C(3)	43.65(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	179.89(16)
C(1)-C(2)-C(3)-C(5)	43.79(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-43.49(10)
C(6)-C(1)-C(3)-C(31)	98(22)
C(5)-C(1)-C(3)-C(31)	-43(22)
C(4)-C(1)-C(3)-C(31)	77(22)
C(2)-C(1)-C(3)-C(31)	-162(22)
C(6)-C(1)-C(3)-C(2)	-100(3)
C(5)-C(1)-C(3)-C(2)	119.73(15)
C(4)-C(1)-C(3)-C(2)	-120.24(15)
C(6)-C(1)-C(3)-C(5)	140(3)
C(4)-C(1)-C(3)-C(5)	120.03(16)
C(2)-C(1)-C(3)-C(5)	-119.73(15)
C(6)-C(1)-C(3)-C(4)	20(3)
C(5)-C(1)-C(3)-C(4)	-120.03(16)
C(2)-C(1)-C(3)-C(4)	120.24(15)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	-173.87(14)
C(5)-C(3)-C(31)-C(32)	-54.1(2)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	65.6(2)
C(1)-C(3)-C(31)-C(32)	-12(22)
C(2)-C(3)-C(31)-C(33)	66.05(19)
C(5)-C(3)-C(31)-C(33)	-174.14(15)
C(4)-C(3)-C(31)-C(33)	-54.5(2)
C(1)-C(3)-C(31)-C(33)	-132(22)
C(2)-C(3)-C(31)-C(34)	-53.4(2)
C(5)-C(3)-C(31)-C(34)	66.4(2)
C(4)-C(3)-C(31)-C(34)	-173.90(16)
C(1)-C(3)-C(31)-C(34)	109(22)
C(6)-C(1)-C(4)-C(3)	-178.81(17)
C(5)-C(1)-C(4)-C(3)	43.53(11)
C(2)-C(1)-C(4)-C(3)	-43.35(11)
C(31)-C(3)-C(4)-C(1)	-179.64(17)
C(2)-C(3)-C(4)-C(1)	43.57(11)
C(5)-C(3)-C(4)-C(1)	-43.62(11)
C(31)-C(3)-C(5)-C(1)	179.75(16)
C(2)-C(3)-C(5)-C(1)	-43.86(11)
C(4)-C(3)-C(5)-C(1)	43.61(11)
C(6)-C(1)-C(5)-C(3)	-177.64(17)
C(4)-C(1)-C(5)-C(3)	-43.77(11)
C(2)-C(1)-C(5)-C(3)	43.65(10)
C(5)-C(1)-C(6)-N(1)	133.19(17)

C(4)-C(1)-C(6)-N(1)	13.9(2)
C(2)-C(1)-C(6)-N(1)	-103.44(19)
C(3)-C(1)-C(6)-N(1)	-6(3)
C(5)-C(1)-C(6)-C(61)	-52.1(3)
C(4)-C(1)-C(6)-C(61)	-171.36(15)
C(2)-C(1)-C(6)-C(61)	71.3(2)
C(3)-C(1)-C(6)-C(61)	169(3)
C(61)-C(6)-N(1)-N(2)	97(17)
C(1)-C(6)-N(1)-N(2)	-87(17)
N(1)-C(6)-C(61)-C(66)	-172.48(15)
C(1)-C(6)-C(61)-C(66)	12.9(3)
N(1)-C(6)-C(61)-C(62)	6.7(2)
C(1)-C(6)-C(61)-C(62)	-167.95(17)
C(66)-C(61)-C(62)-C(63)	0.2(3)
C(6)-C(61)-C(62)-C(63)	-179.00(16)
C(61)-C(62)-C(63)-C(64)	0.2(3)
C(62)-C(63)-C(64)-C(65)	-0.6(3)
C(63)-C(64)-C(65)-C(66)	0.5(3)
C(64)-C(65)-C(66)-C(61)	-0.1(3)
C(62)-C(61)-C(66)-C(65)	-0.2(2)
C(6)-C(61)-C(66)-C(65)	178.95(15)

IV.2 *ab initio*-Daten

Die berechneten Moleküle dieser Arbeit sind im Folgenden unter Angabe des Verfahrens in Form der kartesischen Koordinaten aufgeführt. Die Nullpunktsenergien (ZPE) sind nicht korrigiert, die Anzahl der imaginären Schwingungen ist in Klammern angegeben.

IV.2.1 Tricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan ([1.1.1]Propellan) 18a

	B3LYP/6-311G(d,p)	ZPE = 0.092862 (0)	
C	.000000	.000000	.788180
C	.000000	1.298611	.000000
C	.000000	.000000	-.788180
C	-1.124630	-.649305	.000000
C	1.124630	-.649305	.000000
H	.915154	1.881982	.000000
H	-.915154	1.881982	.000000
H	-2.087421	-.148445	.000000
H	-1.172268	-1.733538	.000000
H	1.172268	-1.733538	.000000
H	2.087421	-.148445	.000000

B3PW91/6-311G(d,p)		ZPE = 0.093252 (0)	
C	0.000000	0.784227	0.000000
C	1.121542	0.000000	0.647522
C	0.000000	-0.784227	0.000000
C	0.000000	0.000000	-1.295045
C	-1.121542	0.000000	0.647522
H	1.167388	0.000000	1.732164
H	2.083793	0.000000	0.144906
H	0.916404	0.000000	-1.877070
H	-0.916404	0.000000	-1.877070
H	-2.083793	0.000000	0.144906
H	-1.167388	0.000000	1.732164

B3PW91/D95(d,p)		ZPE = 0.093573 (0)	
C	0.000000	0.792286	0.000000
C	1.124809	0.000000	0.649409
C	0.000000	-0.792286	0.000000
C	0.000000	0.000000	-1.298818
C	-1.124809	0.000000	0.649409
H	1.170711	0.000000	1.737016
H	2.089656	0.000000	0.145358
H	0.918945	0.000000	-1.882374
H	-0.918945	0.000000	-1.882374
H	-2.089656	0.000000	0.145358
H	-1.170711	0.000000	1.737016

MP2(fc)/6-311G(2d,p)		ZPE = 0.093849 (0)	
C	0.000000	0.000000	0.802481
C	0.000000	1.292559	0.000000
C	0.000000	0.000000	-0.802481
C	-1.119389	-0.646279	0.000000
C	1.119389	-0.646279	0.000000
H	0.919037	1.869717	0.000000
H	-0.919037	1.869717	0.000000
H	-2.078741	-0.138949	0.000000
H	-1.159704	-1.730768	0.000000
H	1.159704	-1.730768	0.000000
H	2.078741	-0.138949	0.000000

	QCISD/6-31G(d)	ZPE = 0.095224 (0)	
C	0.000000	0.000000	0.791343
C	0.000000	1.292603	0.000000
C	0.000000	0.000000	-0.791343
C	-1.119427	-0.646302	0.000000
C	1.119427	-0.646302	0.000000
H	0.917010	1.881588	0.000000
H	-0.917010	1.881588	0.000000
H	-2.088008	-0.146640	0.000000
H	-1.170998	-1.734948	0.000000
H	1.170998	-1.734948	0.000000
H	2.088008	-0.146640	0.000000

IV.2.2 Übergangszustand TS60

	B3LYP/6-311G(d,p)	ZPE = 0.087344 (1)	
C	.341490	.239219	.000000
C	-.659809	-.168584	1.110157
C	-.659809	-1.143099	.000000
C	1.534040	.829633	.000000
C	-.659809	-.168584	-1.110157
H	-.302834	-.501506	2.081668
H	-1.411203	.633561	1.176747
H	2.025732	1.102187	-.927135
H	2.025732	1.102187	.927135
H	-1.411203	.633561	-1.176747
H	-.302834	-.501506	-2.081668

	B3PW91/6-311G(d,p)	ZPE = 0.087665 (1)	
C	.321574	.273582	.000000
C	-.663322	-.144008	1.099723
C	-.663322	-1.138317	.000000
C	1.560051	.761611	.000000
C	-.663322	-.144008	-1.099723
H	-.310121	-.458119	2.079737
H	-1.436714	.638624	1.148875
H	2.071859	.992915	-.928424
H	2.071859	.992915	.928424
H	-1.436714	.638624	-1.148875
H	-.310121	-.458119	-2.079737

	B3PW91/D95(d,p)	ZPE = 0.087984 (1)	
--	-----------------	--------------------	--

C	.329435	.255549	.000000
C	-.660903	-.160072	1.107639
C	-.660903	-1.158076	.000000
C	1.546437	.815026	.000000
C	-.660903	-.160072	-1.107639
H	-.302723	-.486044	2.084864
H	-1.421498	.636494	1.167018
H	2.044735	1.072485	-.931903
H	2.044735	1.072485	.931903
H	-1.421498	.636494	-1.167018
H	-.302723	-.486044	-2.084864

MP2(fc)/6-311G(2d,p)

ZPE = 0.088372 (1)

C	.332153	.247774	.000000
C	-.674969	-.127595	1.106974
C	-.674969	-1.117688	.000000
C	1.579267	.730453	.000000
C	-.674969	-.127595	-1.106974
H	-.324617	-.452194	2.081965
H	-1.421226	.676578	1.137003
H	2.086307	.959568	-.930927
H	2.086307	.959568	.930927
H	-1.421226	.676578	-1.137003
H	-.324617	-.452194	-2.081965

IV.2.3 Methylencyclobutyliden 51 (47a)

B3LYP/6-311G(d,p)

ZPE = 0.087936 (0)

C	0.000000	0.330197	-0.247987
C	1.146612	-0.580058	0.373093
C	0.000000	-1.215763	-0.241301
C	0.000000	1.646276	-0.493484
C	-1.146612	-0.580058	0.373093
H	2.088646	-0.617648	-0.165403
H	1.238726	-0.384355	1.450282
H	-0.927108	2.200219	-0.575121
H	0.927108	2.200219	-0.575121
H	-1.238726	-0.384355	1.450282
H	-2.088646	-0.617648	-0.165403

B3PW91/6-311G(d,p)

ZPE = 0.088387 (0)

C	0.405578	0.051971	0.000000
C	-0.671072	-0.150570	1.145231
C	-0.671072	-1.032601	0.000000
C	1.497950	0.827950	0.000000
C	-0.671072	-0.150570	-1.145231
H	-0.308667	-0.553421	2.087077
H	-1.301928	0.745211	1.233824
H	1.939658	1.169667	-0.928859
H	1.939658	1.169667	0.928859
H	-1.301928	0.745211	-1.233824
H	-0.308667	-0.553421	-2.087077

B3PW91/D95(d,p)

ZPE = 0.088719 (0)

C	0.404388	0.056984	0.000000
C	-0.670600	-0.153447	1.148059
C	-0.670600	-1.053356	0.000000
C	1.499176	0.845742	0.000000
C	-0.670600	-0.153447	-1.148059
H	-0.306559	-0.556600	2.092296
H	-1.307422	0.740067	1.237759
H	1.938687	1.189108	-0.932455
H	1.938687	1.189108	0.932455
H	-1.307422	0.740067	-1.237759
H	-0.306559	-0.556600	-2.092296

MP2(fc)/6-311G(2d,p)

ZPE = 0.088669 (0)

C	0.422168	0.001584	0.000000
C	-0.672236	-0.138636	1.150660
C	-0.672236	-1.021867	0.000000
C	1.487026	0.831948	0.000000
C	-0.672236	-0.138636	-1.150660
H	-0.308819	-0.545662	2.087765
H	-1.286734	0.766831	1.219366
H	1.918092	1.175652	-0.932186
H	1.918092	1.175652	0.932186
H	-1.286734	0.766831	-1.219366
H	-0.308819	-0.545662	-2.087765

IV.2.4 Übergangszustand TS61

B3LYP/6-311G(d,p)		ZPE = 0.087444 (1)	
C	-.991525	-.015741	-.574875
C	-.840356	-1.150000	.208637
C	.438411	.151369	-.193704
C	-.597343	1.199350	.185651
H	-1.053261	-1.195905	1.283896
H	-.566639	-2.091740	-.259802
H	-.565635	2.123030	-.383194
H	-.776653	1.321228	1.259776
C	1.727661	-.132558	.022948
H	2.138184	-1.120280	-.141263
H	2.402925	.649146	.348641

B3PW91/6-311G(d,p)		ZPE = 0.087783 (1)	
C	-.973676	.002874	-.574871
C	-.884886	-1.133492	.205330
C	.447095	.147066	-.195318
C	-.567012	1.211233	.182480
H	-1.144734	-1.176199	1.271005
H	-.605256	-2.078673	-.255032
H	-.512458	2.131452	-.392103
H	-.751853	1.340396	1.254750
C	1.725986	-.168989	.031101
H	2.116911	-1.162245	-.152070
H	2.412341	.593119	.381121

B3PW91/D95(d,p)		ZPE = 0.088081 (1)	
C	-.977998	.004391	-.581530
C	-.893395	-1.137835	.208827
C	.449595	.147492	-.198356
C	-.567591	1.218750	.185459
H	-1.165496	-1.181956	1.273278
H	-.610140	-2.084656	-.252823
H	-.509903	2.138722	-.394078
H	-.752431	1.350051	1.258674
C	1.737509	-.173516	.032961
H	2.127170	-1.168402	-.159094
H	2.422082	.590546	.389877

MP2(fc)/6-311G(2d,p)		ZPE = 0.088305 (1)	
----------------------	--	--------------------	--

C	-0.975526	-0.007351	-0.574660
C	-0.871340	-1.142366	0.207904
C	0.448173	0.159026	-0.217411
C	-0.579845	1.208159	0.188450
H	-1.150989	-1.179750	1.268238
H	-0.564702	-2.078877	-0.250140
H	-0.545663	2.128240	-0.384364
H	-0.759223	1.313925	1.262127
C	1.728125	-0.158839	0.039691
H	2.122517	-1.148583	-0.151759
H	2.400532	0.613266	0.392061

QCISD/6-31G(d)

ZPE = 0.089282 (1)

C	-.983127	-.029913	-.592373
C	-.839530	-1.152396	.212969
C	.441976	.171178	-.188854
C	-.609371	1.192407	.184994
H	-1.085776	-1.192147	1.284205
H	-.530496	-2.098794	-.232981
H	-.594761	2.125837	-.376920
H	-.815028	1.306809	1.258058
C	1.734242	-.126305	.026781
H	2.145542	-1.109309	-.185712
H	2.415379	.637778	.392243

IV.2.5 Dimethylencyclopropan 46a

B3LYP/6-311G(d,p)

ZPE = 0.089059 (0)

C	0.000000	0.707602	-0.012099
C	0.000000	0.000000	1.308460
C	0.000000	-0.707602	-0.012099
C	0.000000	1.868195	-0.651007
C	0.000000	-1.868195	-0.651007
H	-0.914257	0.000000	1.899905
H	0.914257	0.000000	1.899905
H	0.000000	2.809161	-0.111837
H	0.000000	1.913365	-1.734809
H	0.000000	-1.913365	-1.734809
H	0.000000	-2.809161	-0.111837

B3PW91/6-311G(d,p) ZPE = 0.089278 (0)

C	.000000	.706895	-.010423
C	.000000	.000000	1.304851
C	.000000	-.706895	-.010423
C	.000000	1.866525	-.650423
C	.000000	-1.866525	-.650423
H	-.914972	.000000	1.896628
H	.914972	.000000	1.896628
H	.000000	2.808375	-.110844
H	.000000	1.907832	-1.735257
H	.000000	-1.907832	-1.735257
H	.000000	-2.808375	-.110844

B3PW91/D95(d,p) ZPE = 0.089594 (0)

C	.000000	.712055	-.009472
C	.000000	.000000	1.314000
C	.000000	-.712055	-.009472
C	.000000	1.879930	-.655555
C	.000000	-1.879930	-.655555
H	-.917788	.000000	1.904704
H	.917788	.000000	1.904704
H	.000000	2.822782	-.113561
H	.000000	1.915041	-1.742984
H	.000000	-1.915041	-1.742984
H	.000000	-2.822782	-.113561

MP2(fc)/6-311G(2d,p) ZPE = 0.089687 (0)

C	0.000000	0.708764	-0.011653
C	0.000000	0.000000	1.312520
C	0.000000	-0.708764	-0.011653
C	0.000000	1.873543	-0.652781
C	0.000000	-1.873543	-0.652781
H	-0.918466	0.000000	1.893909
H	0.918466	0.000000	1.893909
H	0.000000	2.811132	-0.108009
H	0.000000	1.910332	-1.736855
H	0.000000	-1.910332	-1.736855
H	0.000000	-2.811132	-0.108009

QCISD/6-31G(d) ZPE = 0.090647 (0)

C	.000000	.713950	-.007507
C	.000000	.000000	1.312671
C	.000000	-.713950	-.007507
C	.000000	1.877576	-.655760
C	.000000	-1.877576	-.655760
H	-.916084	.000000	1.907370
H	.916084	.000000	1.907370
H	.000000	2.826215	-.122222
H	.000000	1.919316	-1.743559
H	.000000	-1.919316	-1.743559
H	.000000	-2.826215	-.122222

IV.2.6 Übergangszustand TS62

	B3LYP/6-311G(d,p)	ZPE = 0 .088323 (1)	
C	.722656	.772552	-.535037
C	1.351767	-.465184	.237913
C	.034676	-.467790	-.365937
C	-1.303051	-.727128	-.030313
C	-.517893	.996898	.311865
H	2.158608	-.932371	-.311424
H	1.452962	-.481957	1.325711
H	-2.112194	-.389237	-.662182
H	-1.535942	-1.522406	.671562
H	-1.271631	1.634694	-.128971
H	-.420734	1.035189	1.394363

	B3PW91/6-311G(d,p)	ZPE = 0 .088800 (1)	
C	.747129	.763861	-.527683
C	1.336973	-.482613	.233657
C	.016982	-.455453	-.366633
C	-1.317641	-.707934	-.033650
C	-.490908	.992912	.312873
H	2.126750	-.982185	-.314432
H	1.436394	-.501279	1.322574
H	-2.129942	-.336781	-.644324
H	-1.554200	-1.512228	.657998
H	-1.234662	1.642195	-.131024
H	-.399552	1.025631	1.397823

	B3PW91/D95(d,p)	ZPE = 0.089165 (1)	
C	.763783	.767999	-.525084
C	1.335754	-.496822	.235551
C	.009856	-.452941	-.374536
C	-1.331308	-.704335	-.034021
C	-.481752	1.000331	.316032
H	2.121941	-1.003536	-.317229
H	1.431305	-.525272	1.326335
H	-2.146096	-.323240	-.640481
H	-1.564757	-1.517778	.652179
H	-1.221834	1.655665	-.133441
H	-.398554	1.028765	1.404985

	MP2(fc)/6-311G(2d,p)	ZPE = 0.089336 (1)	
C	.758212	.777109	-.528870
C	1.329991	-.494534	.237752
C	.018306	-.446941	-.378987
C	-1.320418	-.701082	-.039105
C	-.491592	.982981	.323626
H	2.117616	-.995690	-.307561
H	1.410066	-.501795	1.326482
H	-2.130438	-.319100	-.645885
H	-1.546147	-1.514800	.643771
H	-1.234018	1.637791	-.109808
H	-.384069	.988401	1.406505

	QCISD/6-31G(d)		
C	.774944	.761187	-.527421
C	1.320195	-.506487	.235624
C	.000310	-.446304	-.379765
C	-1.333603	-.693399	-.035089
C	-.462569	1.001803	.317763
H	2.100642	-1.039142	-.301955
H	1.406860	-.536123	1.328547
H	-2.155822	-.309029	-.630212
H	-1.569012	-1.505157	.653480
H	-1.203007	1.662403	-.122517
H	-.375325	1.026251	1.405988

IV.2.7 Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-en 52

B3LYP/6-311G(d,p)		ZPE = 0.090178 (0)	
C	.399055	.676383	-.412478
C	-1.055425	.773733	.111661
C	-1.055412	-.773767	.111522
C	.399011	-.676217	-.412321
C	1.566844	-.000098	.251790
H	-1.742763	1.282079	-.564221
H	-1.116246	1.238165	1.098877
H	-1.742579	-1.281889	-.564701
H	-1.116550	-1.238551	1.098554
H	1.699047	.000052	1.337068
H	2.494660	-.000058	-.306627

B3PW91/6-311G(d,p)		ZPE = 0.090491 (0)	
C	.397226	.677497	-.406253
C	-1.051644	.770405	.110014
C	-1.051875	-.770467	.109696
C	.396844	-.676961	-.406353
C	1.562525	-.000273	.247664
H	-1.737052	1.280497	-.567915
H	-1.117120	1.235605	1.097480
H	-1.737187	-1.279860	-.568812
H	-1.117805	-1.236240	1.096876
H	1.704050	-.000812	1.332734
H	2.486661	-.000390	-.318968

B3PW91/D95(d,p)		ZPE = 0.090897 (0)	
C	.397773	.683110	-.410982
C	-1.054102	.772527	.111753
C	-1.054459	-.772473	.111516
C	.397202	-.682790	-.410986
C	1.566916	-.000226	.251385
H	-1.742672	1.280112	-.568437
H	-1.116306	1.236751	1.102080
H	-1.742895	-1.279187	-.569298
H	-1.117396	-1.237208	1.101557
H	1.707912	-.000708	1.338379
H	2.491374	-.000644	-.320406

MP2(fc)/6-311G(2d,p)		ZPE = 0.091487 (0)	
C	.400725	.689919	-.424218
C	-1.045864	.770384	.113982
C	-1.046847	-.769713	.114069
C	.400165	-.691029	-.422778
C	1.547760	.000055	.261091
H	-1.740454	1.273377	-.556842
H	-1.090362	1.233205	1.101938
H	-1.741231	-1.271226	-.558094
H	-1.093642	-1.232872	1.101722
H	1.651116	.001173	1.348212
H	2.478938	-.001355	-.289816

QCISD/6-31G(d)			
C	.399168	.683573	-.421043
C	-1.045924	.774038	.113949
C	-1.046480	-.773743	.113799
C	.398982	-.683891	-.420089
C	1.551885	-.000063	.257010
H	-1.743115	1.276675	-.563821
H	-1.109803	1.242269	1.103719
H	-1.742887	-1.275284	-.565551
H	-1.112457	-1.242748	1.103107
H	1.669046	.000334	1.347491
H	2.493430	-.000727	-.286700

IV.2.8 Cyclopentadien 63

B3LYP/6-311G(d,p)		ZPE = 0.092148 (0)	
C	0.000000	-1.215587	0.000230
H	0.000001	-1.876759	0.877631
H	-0.000001	-1.877250	-0.876784
C	-1.179386	-0.280992	-0.000232
H	-2.210114	-0.608083	-0.000378
C	-0.734274	0.989299	0.000084
H	-1.346768	1.882009	0.000138
C	1.179386	-0.280992	-0.000237
H	2.210114	-0.608083	-0.000386
C	0.734274	0.989299	0.000092
H	1.346768	1.882009	0.000150

B3PW91/6-311G(d,p)

ZPE = 0.092360 (0)

C	0.000005	-1.210894	0.000341
H	0.000011	-1.873135	0.877571
H	0.000006	-1.873914	-0.876270
C	-1.175878	-0.282271	-0.000348
H	-2.207552	-0.609434	-0.000529
C	-0.731946	0.988162	0.000114
H	-1.346882	1.880229	0.000241
C	1.175881	-0.282260	-0.000357
H	2.207557	-0.609415	-0.000544
C	0.731937	0.988168	0.000128
H	1.346865	1.880241	0.000263

B3PW91/D95(d,p)

ZPE = 0.092529 (0)

C	0.000120	-1.216685	0.000343
H	0.000187	-1.877662	-0.879710
H	0.000183	-1.876941	0.880965
C	1.180218	-0.285583	-0.000344
H	2.215329	-0.612564	-0.000546
C	0.734235	0.994466	0.000120
H	1.352671	1.888105	0.000218
C	-1.180162	-0.285816	-0.000352
H	-2.215208	-0.613001	-0.000559
C	-0.734431	0.994321	0.000132
H	-1.353043	1.887838	0.000237

MP2(fc)/6-311G(2d,p)

ZPE = 0.092475 (0)

C	0.000000	1.177547	0.285036
C	0.000000	-1.177547	0.285036
C	0.000000	-0.732651	-0.992009
C	0.000000	0.732651	-0.992009
C	0.000000	0.000000	1.215128
H	0.000000	2.210776	0.608218
H	0.000000	-2.210776	0.608218
H	0.000000	-1.351252	-1.881486
H	0.000000	1.351252	-1.881486
H	-0.880450	0.000000	1.869723
H	0.880450	0.000000	1.869723

QCISD/6-31G(d)

C	.000000	1.180222	.282049
C	.000000	-1.180222	.282049
C	.000000	-.738271	-.993576
C	.000000	.738271	-.993576
C	.000000	.000000	1.222101
H	.000000	2.215553	.611427
H	.000000	-2.215553	.611427
H	.000000	-1.353963	-1.889617
H	.000000	1.353963	-1.889617
H	-.882408	.000000	1.881048
H	.882408	.000000	1.881048

IV.2.9 Tricyclo[2.1.1.0^{1,4}]hexan ([2.1.1]Propellan) 65

B3LYP/6-31G(d)

ZPE = 0.122618 (0)

C	0.823815	0.000000	-0.371747
C	-0.823815	0.000000	-0.371747
C	-0.771619	0.000000	1.185497
C	0.771619	0.000000	1.185497
C	0.000000	-1.124187	-0.944919
C	0.000000	1.124187	-0.944919
H	-1.242473	-0.885139	1.622515
H	-1.242473	0.885139	1.622515
H	1.242473	0.885139	1.622515
H	1.242473	-0.885139	1.622515
H	0.000000	-2.082154	-0.427059
H	0.000000	2.082154	-0.427059
H	0.000000	-1.215076	-2.030957
H	0.000000	1.215076	-2.030957

IV.2.10 Übergangszustand TS67

B3LYP/6-31G(d)

ZPE = 0.119579 (0)

C	-0.607912	-0.253267	0.471340
C	0.239088	0.938132	-0.825889
C	1.404096	-0.044294	-0.489044
C	0.743726	-0.961246	0.570676
C	-0.370765	1.227458	0.531309
C	-1.568075	-0.684908	-0.386273
H	2.253505	0.540949	-0.103483
H	1.753500	-0.584149	-1.373377

H	0.694037	-2.008951	0.263158
H	1.185687	-0.913764	1.571391
H	0.314969	1.522350	1.333832
H	-1.610393	-1.716226	-0.728519
H	-1.263027	1.854655	0.509567
H	-2.369232	-0.026112	-0.705284

IV.2.11 3-Methylencyclopentyliden 65

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.117795 (0)	
C	0.046593	1.228252	0.180354
C	1.469836	0.925509	-0.152499
C	1.486706	-0.568590	-0.223524
C	0.152627	-1.178910	0.280025
C	-0.809204	-0.024779	0.084519
C	-2.107246	-0.081759	-0.209600
H	-0.365160	2.146309	-0.253713
H	0.218243	1.479029	1.255787
H	2.408916	-1.036382	0.138826
H	1.541196	-0.657307	-1.331255
H	0.240480	-1.431258	1.347481
H	-0.148164	-2.090948	-0.244725
H	-2.634924	-1.027534	-0.306506
H	-2.696465	0.819756	-0.361542

IV.2.12 Übergangszustand TS68

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.115950 (1)	
C	-0.663527	-0.061536	-0.463303
C	-0.628419	-0.151744	1.061959
C	0.804111	0.068239	1.540419
C	0.774075	-0.191983	-0.939984
C	1.549396	0.091633	0.343535
C	-1.729814	0.173228	-1.226673
H	-2.722282	0.286227	-0.796491
H	-1.659071	0.258007	-2.308717
H	1.293758	1.174010	0.958323
H	2.640684	0.142026	0.338717
H	-0.860484	-1.177358	1.397596
H	1.009714	-1.215541	-1.272298
H	-1.366128	0.489593	1.557316
H	1.028878	0.476016	-1.770160

IV.2.13 Übergangszustand TS69

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.116183 (1)	
C	-0.823103	-0.036700	0.034714
C	1.421810	0.968456	-0.103521
C	1.529248	-0.553736	-0.148906
C	0.144373	-1.198495	0.165128
C	0.029038	1.189326	0.047806
C	-2.150834	-0.050582	-0.107685
H	2.346368	-0.946360	0.465379
H	1.822957	-0.752425	-1.191485
H	-0.111205	-2.038882	-0.488518
H	0.129125	-1.581616	1.195429
H	-0.420451	2.183236	-0.010718
H	-2.718113	-0.976434	-0.159110
H	0.768752	1.330520	1.050135
H	-2.720622	0.872343	-0.186322

IV.2.14 4-Methylen-1-cyclopenten 70

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.121237 (0)	
C	-0.669406	0.000000	-0.451520
C	-0.625220	0.000000	1.076894
C	0.854333	0.000000	1.381516
C	0.764267	0.000000	-0.983106
C	1.600958	0.000000	0.274599
C	-1.773982	0.000000	-1.196566
H	-2.766046	0.000000	-0.750821
H	-1.732329	0.000000	-2.283371
H	1.240382	0.000000	2.396927
H	2.687047	0.000000	0.252157
H	-1.134448	-0.878323	1.501367
H	0.967071	-0.878323	-1.614263
H	-1.134448	0.878323	1.501367
H	0.967071	0.878323	-1.614263

IV.2.15 3-Methylen-1-cyclopenten 71

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.1211789 (0)	
C	0.000000	0.837729	0.000000
C	0.905429	-1.301557	0.000000
C	-0.584329	-1.547257	0.000000

C	-1.195198	-0.115699	0.000000
C	1.205167	0.007292	0.000000
C	-0.043467	2.177437	0.000000
H	-0.895801	-2.131422	0.877044
H	-0.895801	-2.131422	-0.877044
H	-1.827976	0.051508	-0.878714
H	-1.827976	0.051508	0.878714
H	2.207776	0.425189	0.000000
H	-0.983511	2.722765	0.000000
H	1.632088	-2.108987	0.000000
H	0.865587	2.773191	0.000000

IV.2.16 Tricyclo[3.1.1.0^{1,5}]heptan ([3.1.1]Propellan) 26

B3LYP/6-31G(d)

ZPE = 0.152296 (0)

C	0.076299	-0.630925	0.780062
C	0.076299	0.821939	1.228590
C	-0.416253	1.638847	0.000000
C	0.076299	0.821939	-1.228590
C	0.076299	-0.630925	-0.780062
C	1.206717	-1.237067	0.000000
C	-1.064463	-1.214691	0.000000
H	1.098671	1.112670	1.499127
H	-0.544372	0.992820	2.115405
H	-0.062821	2.677064	0.000000
H	-1.512547	1.683053	0.000000
H	1.098671	1.112670	-1.499127
H	-0.544372	0.992820	-2.115405
H	2.152922	-0.695445	0.000000
H	1.329349	-2.323866	0.000000
H	-2.006418	-0.667210	0.000000
H	-1.196260	-2.299277	0.000000

IV.2.17 Übergangszustand TS72

B3LYP/6-31G(d)

ZPE = 0.149124 (1)

C	-0.002652	1.336902	-0.530021
C	-1.407329	0.780648	-0.353222
C	0.908860	-0.319416	0.302893
C	1.713898	-0.620018	-0.739764
C	0.786237	1.128611	0.731140
C	-1.422452	-0.767290	-0.220182
C	-0.253426	-1.205452	0.689567
H	-2.052113	1.074344	-1.190176
H	-1.845645	1.213079	0.564679

H	1.713299	-1.610125	-1.191625
H	2.426205	0.098734	-1.130042
H	0.256806	1.215274	1.690311
H	1.738813	1.665426	0.767830
H	-2.394810	-1.125780	0.140103
H	-1.259664	-1.197283	-1.215190
H	-0.012585	-2.263002	0.533982
H	-0.509126	-1.074575	1.747657

IV.2.18 3-Methylencyclohexyliden 66

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.147383 (0)	
C	-0.838355	0.363229	-0.571868
C	-0.872301	0.318232	0.936354
C	0.563043	0.367556	1.490072
C	1.443289	-0.734900	0.862646
C	1.360911	-1.058032	-0.588383
C	0.055639	-0.685534	-1.205766
C	-1.480054	1.281631	-1.298145
H	-1.349114	-0.618097	1.269541
H	-1.474547	1.141754	1.336580
H	0.560227	0.276113	2.583770
H	1.001695	1.346954	1.258669
H	1.153235	-1.730914	1.266639
H	2.493543	-0.641484	1.172419
H	-0.423728	-1.690638	-1.126051
H	0.157207	-0.544989	-2.290396
H	-2.101158	2.046272	-0.836905
H	-1.410381	1.301932	-2.383724

IV.2.19 Übergangszustand TS73

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.145577 (1)	
C	1.057773	0.018272	0.115568
C	0.254891	-1.186114	0.544626
C	0.325001	1.335213	0.285731
C	2.277348	-0.075044	-0.420674
C	-1.074105	-1.235849	-0.233601
C	-1.136723	1.393948	-0.145646
H	0.026817	-1.112707	1.619922
H	0.819494	-2.113721	0.400926
H	0.848573	2.139464	-0.247590
H	0.351544	1.655248	1.341382
H	2.824845	0.805335	-0.750358
H	2.778515	-1.032767	-0.545170

C	-1.747412	0.131431	-0.286762
H	-0.888749	-1.545009	-1.272344
H	-1.756459	-1.981820	0.193456
H	-1.966010	0.777675	0.761306
H	-2.779201	0.117160	-0.656977

IV.2.20 Übergangszustand TS74

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.145837 (1)	
C	1.083115	-.011355	.069064
C	.250073	-1.232044	.384659
C	.329342	1.280237	.025205
C	2.395380	-.039234	-.187801
C	-1.101848	-1.157669	-.344387
C	-1.076509	1.448720	-.087801
H	.064607	-1.271107	1.470289
H	.797525	-2.146326	.128318
H	.955123	2.166811	-.128660
H	2.952330	.870513	-.401901
H	2.959177	-.969044	-.200850
H	-.265582	1.647765	1.040776
C	-1.850321	.142883	.009692
H	-.924190	-1.190347	-1.427898
H	-1.714523	-2.034519	-.100337
H	-2.258609	.086262	1.031831
H	-2.741241	.250764	-.623349

IV.2.21 4-Methylen-1-cyclohexen 75

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.151264 (0)	
C	-0.818112	0.404752	-0.534214
C	-0.790618	0.435141	0.974944
C	0.660556	0.371400	1.497159
C	1.467279	-0.679888	0.775609
C	1.098173	-1.216025	-0.391530
C	-0.152876	-0.813380	-1.140139
C	-1.353194	1.378944	-1.273888
H	-1.332388	-0.440527	1.363262
H	-1.299488	1.326838	1.357266
H	1.142105	1.354060	1.378074
H	0.659040	0.167610	2.576634
H	2.393651	-1.006170	1.246657
H	1.716124	-1.984243	-0.854596
H	0.082233	-0.631036	-2.197287

H	-0.857360	-1.663513	-1.138363
H	-1.340672	1.347788	-2.361080
H	-1.830496	2.243534	-0.818210

IV.2.22 3-Methylen-1-cyclohexen 76

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.151722 (0)	
C	1.100433	0.026909	0.046340
C	0.288502	-1.223999	0.324235
C	-1.087503	-1.164464	-0.358659
C	-1.865467	0.086138	0.079707
C	-1.003069	1.321932	0.035990
C	0.340007	1.278600	-0.003749
C	2.433019	0.004344	-0.117841
H	0.137154	-1.312364	1.411358
H	0.843135	-2.116015	0.011472
H	-0.946592	-1.135570	-1.447086
H	-1.663049	-2.070204	-0.133537
H	-2.260055	-0.052595	1.099727
H	-2.748393	0.226695	-0.558516
H	-1.508157	2.286413	0.024045
H	0.911043	2.203293	-0.072578
H	3.000710	0.916735	-0.284443
H	2.998669	-0.923146	-0.086576

IV.2.23 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylmethylen Triplett 115Ta

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.118463 (0)	
C	2.043489	.162057	-.000218
C	.611319	.058156	.000157
C	-.329536	-.621146	1.084731
C	-.328138	-.638002	-1.075040
C	-.433432	1.229065	-.009715
C	-1.288405	-.066956	-.000162
H	2.858769	-.552868	.001985
H	-.352075	-.135783	2.065957
H	-.251524	-1.710124	1.173228
H	-.249883	-1.728202	-1.146435
H	-.349300	-.167985	-2.063736
H	-.464687	1.852013	.890641
H	-.463417	1.837732	-.919811
H	-2.379670	-.133824	-.000346

IV.2.24 Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Sa

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.120330 (0)	
C	-1.092619	0.602680	-0.670664
C	0.369744	0.658482	-0.805728
C	-1.234211	-0.438684	0.445891
C	0.851156	0.833896	0.668316
C	0.833743	-0.811515	-0.724166
C	0.287254	-0.634909	0.723818
H	-1.738549	1.473516	-0.744601
H	-1.724815	-1.377599	0.152310
H	-1.784523	-0.034117	1.306215
H	0.366804	1.598546	1.282577
H	1.939120	0.869681	0.782725
H	0.346278	-1.543484	-1.375283
H	1.921413	-0.923801	-0.754098
H	0.583874	-1.322443	1.525354

	MP2 6-31G(d)	ZPE = 0.124116 (0)	
C	-1.056151	.623444	-.640790
C	.336791	.601504	-.831017
C	-1.240322	-.502073	.381151
C	.839613	.896680	.615180
C	.812846	-.832292	-.675711
C	.292310	-.592118	.758513
H	-1.521039	1.580984	-.403637
H	-1.616901	-1.480883	.060786
H	-1.896363	-.137765	1.180725
H	.337182	1.687317	1.178545
H	1.927568	.943376	.741913
H	.325534	-1.609557	-1.271628
H	1.902287	-.924590	-.721914
H	.631217	-1.229740	1.591253

IV.2.25 Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Ta

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.119875 (0)	
C	1.147155	-.796130	-.231364
C	-.320603	-1.037525	-.229185
C	1.198114	.685487	.116357

C	-.813301	-.309664	1.054408
C	-.880260	.155942	-1.047078
C	-.338051	.917806	.208830
H	1.946188	-1.520053	-.132465
H	1.670818	1.303636	-.661597
H	1.713081	.902333	1.064072
H	-.300609	-.520313	1.997594
H	-1.899696	-.335261	1.183097
H	-.428707	.369694	-2.019999
H	-1.972383	.174530	-1.105565
H	-.687020	1.929935	.443054

IV.2.26 Übergangszustand TS118a

B3LYP/6-31G(d)

ZPE = 0.119918 (1)

C	-.499574	.813795	-.820507
C	.872177	.682995	-.601370
C	1.238443	-.633540	.067728
C	-.196094	-.737877	.678327
C	-1.028444	-.634069	-.615244
C	-.471991	.770665	.951516
H	-.405086	-1.505068	1.436426
H	1.486681	-1.474811	-.590719
H	2.047336	-.505912	.796508
H	1.540698	1.545049	-.547035
H	-.790944	-1.358979	-1.405563
H	-2.107596	-.649266	-.423323
H	-1.498415	1.036239	1.217503
H	.240224	1.340939	1.553508

MP2 6-31G(d)

ZPE = 0.122543 (1)

C	-0.511019	0.778350	-0.823050
C	0.859101	0.682519	-0.612146
C	1.249500	-0.604228	0.092206
C	-0.180609	-0.719357	0.692628
C	-0.995528	-0.672914	-0.607376
C	-0.508535	0.784853	0.911311
H	-0.385047	-1.466999	1.471605
H	1.517565	-1.466790	-0.528425
H	2.046925	-0.428926	0.822831
H	1.497612	1.566925	-0.545763
H	-0.722549	-1.403605	-1.379310
H	-2.074974	-0.715303	-0.425817
H	-1.543984	1.019260	1.174398
H	0.186996	1.400101	1.489041

IV.2.27 Bicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Sa

B3LYP/6-31G(d)		ZPE = 0.121006 (0)	
C	0.000000	1.040187	0.000000
C	-0.549290	-0.966294	0.000000
C	0.927204	-1.158392	0.000000
C	1.353191	0.306988	0.000000
C	-0.746185	0.195364	1.061410
C	-0.746185	0.195364	-1.061410
H	1.987880	0.501324	0.877690
H	-0.025421	2.132473	0.000000
H	1.987880	0.501324	-0.877690
H	-1.194579	-1.847078	0.000000
H	-0.287195	0.071425	2.048478
H	-1.806889	0.444906	1.166271
H	-0.287195	0.071425	-2.048478
H	-1.806889	0.444906	-1.166271

MP2 6-31G(d)		ZPE = 0.123496 (0)	
C	-1.345707	.307769	.000000
C	-.921835	-1.153024	.000000
C	.549450	-.961431	.000000
C	.740339	.192948	1.054843
C	.740339	.192948	-1.054843
C	.000000	1.035949	.000000
H	1.193258	-1.842588	.000000
H	-1.977568	.499892	-.879152
H	-1.977568	.499892	.879152
H	.280173	.070584	2.041339
H	1.801108	.441277	1.156921
H	.280173	.070584	-2.041339
H	1.801108	.441277	-1.156921
H	.023797	2.128122	.000000

IV.2.28 Bicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Ta

UB3LYP/6-31G(d)		ZPE = 0.121997 (0)	
C	.000000	1.000485	.000000
C	-.574149	-.986013	.000000
C	.919759	-1.074327	.000000
C	1.421959	.344287	.000000
C	-.765560	.157536	1.065176

C	-.765560	.157536	-1.065176
H	2.007310	.621475	.888298
H	-.029072	2.094019	.000000
H	2.007310	.621475	-.888298
H	-1.173478	-1.897014	.000000
H	-.303585	.017621	2.048100
H	-1.811796	.463887	1.173314
H	-.303585	.017621	-2.048100
H	-1.811796	.463887	-1.173314

IV.2.29 Übergangszustand TS120a

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.118591 (1)	
C	-0.163834	-1.042688	-0.021757
C	-0.385030	1.002388	0.035152
C	1.156598	0.926355	-0.096537
C	1.260126	-0.485990	-0.060629
C	-0.807846	-0.049993	-1.053281
C	-0.770221	-0.107612	1.068582
H	2.162284	-1.062276	-0.265278
H	-0.331007	-2.121885	-0.039250
H	1.642644	0.187309	0.946864
H	-0.831936	1.997080	0.078280
H	-0.348535	0.024516	-2.044518
H	-1.892344	-0.164861	-1.140590
H	-0.286861	-0.090087	2.053155
H	-1.853004	-0.224556	1.182158

	MP2 6-31G(d)	ZPE = 0.121150 (1)	
C	-0.161965	-1.038578	-0.028878
C	-0.385913	0.997116	0.041444
C	1.148721	0.933864	-0.081415
C	1.253976	-0.482990	-0.052201
C	-0.791304	-0.043690	-1.054245
C	-0.773702	-0.117652	1.056501
H	2.156525	-1.046983	-0.286489
H	-0.324235	-2.118510	-0.056450
H	1.612072	0.145647	0.956392
H	-0.838262	1.989276	0.089129
H	-0.316677	0.039669	-2.037313
H	-1.874822	-0.156589	-1.154707
H	-0.296387	-0.107056	2.044029
H	-1.857092	-0.233871	1.158170

IV.2.30 Bicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en 121a

B3LYP/6-31G(d)		ZPE = 0.123172 (0)	
C	.000000	-1.022209	-.279939
C	.000000	1.022209	-.279939
C	.000000	.669636	1.215984
C	.000000	-.669636	1.215984
C	-1.065563	.000000	-.809753
C	1.065563	.000000	-.809753
H	.000000	-1.368721	2.043904
H	.000000	-2.074445	-.572859
H	.000000	1.368721	2.043904
H	.000000	2.074445	-.572859
H	-2.047906	.000000	-.326913
H	-1.166873	.000000	-1.901878
H	2.047906	.000000	-.326913
H	1.166873	.000000	-1.901878

MP2 6-31G(d)		ZPE = 0.125067 (0)	
C	0.000000	-1.017925	-0.279889
C	0.000000	1.017925	-0.279889
C	0.000000	0.673960	1.207471
C	0.000000	-0.673960	1.207471
C	-1.060623	0.000000	-0.803286
C	1.060623	0.000000	-0.803286
H	0.000000	-1.372383	2.036390
H	0.000000	-2.070725	-0.573047
H	0.000000	1.372383	2.036390
H	0.000000	2.070725	-0.573047
H	-2.039467	0.000000	-0.314321
H	-1.163730	0.000000	-1.894797
H	2.039467	0.000000	-0.314321
H	1.163730	0.000000	-1.894797

IV.2.31 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylmethylcarben Singulett 115Sb

B3LYP/6-31G(d)		ZPE = 0.147253 (0)	
C	0.214886	0.213459	0.107378
C	1.391483	-0.653476	0.660444
C	0.363941	-1.681962	0.116871
C	0.168433	-0.781784	-1.128893
C	-0.739404	-0.855876	0.833917
C	-0.172445	1.573637	0.403619

C	-1.002707	2.193480	-0.656768
H	0.453789	-2.772118	0.124518
H	1.547453	-0.626500	1.743241
H	2.338226	-0.565315	0.116417
H	1.011793	-0.710827	-1.823949
H	-0.781815	-0.882501	-1.663461
H	-1.757631	-0.922374	0.438281
H	-0.721486	-0.826144	1.926123
H	-1.479942	1.540813	-1.408810
H	-1.718000	2.931548	-0.275480
H	-0.237505	2.788554	-1.196282

IV.2.32 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylmethylcarben Triplett 115Tb

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.147338 (0)	
C	-0.058306	0.218895	0.001983
C	1.195044	1.158080	-0.037824
C	1.779624	-0.280234	-0.002413
C	0.718596	-0.673941	-1.060294
C	0.740107	-0.611244	1.097957
C	-1.447362	0.599393	-0.000084
C	-2.732676	-0.119233	0.000930
H	2.836397	-0.559397	-0.004843
H	1.356942	1.782100	0.848025
H	1.338271	1.730516	-0.960962
H	0.826240	-0.240045	-2.060216
H	0.429946	-1.729817	-1.108210
H	0.453095	-1.662365	1.213049
H	0.867973	-0.120329	2.068714
H	-2.855918	-0.755186	0.895086
H	-3.578659	0.580065	-0.012491
H	-2.844451	-0.775838	-0.879682

IV.2.33 Übergangszustand TS116b

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.147477 (1)	
C	.000000	.000000	.000000
C	.000000	.000000	1.390441
C	1.726611	.000000	.763725
C	-.250465	-1.342779	-.657556
C	.537193	1.114360	2.312303
C	1.620059	.006463	2.330803
C	.492745	-1.059108	2.426190
H	2.165245	.902416	.345896

H	2.112969	-.922256	.331053
H	-.124328	-2.255654	-.043305
H	-1.294434	-1.331091	-.999948
H	.355744	-1.458706	-1.564298
H	.782286	2.067942	1.840281
H	-.029483	1.242949	3.238048
H	2.524505	.008406	2.950674
H	.707798	-2.066575	2.065294
H	-.048202	-1.069427	3.374367

IV.2.34 2-Methylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Sb

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.148402 (0)	
C	1.227589	.388701	.570649
C	-.102688	1.193425	.497893
C	-.887939	.210502	-.384624
C	.162037	-.795277	-.643962
C	-2.338789	-.084820	-.203193
C	.734258	-1.090145	.776520
C	1.438723	.022282	-.929248
H	2.048835	.798063	1.172110
H	-.583226	1.319513	1.479403
H	.039457	2.196180	.069975
H	1.558471	-1.810060	.789189
H	.027667	-1.293496	1.587044
H	1.382108	.825630	-1.670202
H	2.324881	-.598449	-1.091331
H	-2.530586	-.655999	.725050
H	-2.734292	-.684387	-1.030715
H	-2.932463	.834999	-.134730

IV.2.35 2-Methylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Tb

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.148372 (0)	
C	1.243765	0.655342	0.205320
C	-0.180304	1.270756	0.110006
C	-0.934693	-0.011193	-0.242130
C	0.193372	-0.990929	-0.228808
C	-2.382089	-0.273294	-0.025340
C	0.992664	-0.633155	1.056419
C	1.301266	-0.282886	-1.046342

H	2.076580	1.329076	0.438301
H	-0.504025	1.721992	1.061109
H	-0.254559	2.050209	-0.663390
H	1.898760	-1.231255	1.192922
H	0.443732	-0.533556	1.997947
H	1.034020	0.134359	-2.021490
H	2.238037	-0.845292	-1.100454
H	-2.625587	-0.435363	1.041950
H	-2.712737	-1.169878	-0.562788
H	-2.998108	0.571863	-0.358859

IV.2.36 Übergangszustand TS118b

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.147697 (1)	
C	-0.644456	0.320770	-0.944807
C	-0.649162	0.305674	0.463214
C	0.767283	0.337949	1.036610
C	1.351146	-0.263979	-0.272381
C	0.810682	0.758773	-1.289416
C	0.186354	-1.215186	-0.659341
H	2.397975	-0.596940	-0.284540
H	1.171167	1.329698	1.275813
H	0.860125	-0.300507	1.923602
C	-1.845469	-0.047790	1.275277
H	1.061214	1.812223	-1.102315
H	1.074613	0.503763	-2.322386
H	0.233342	-1.654026	-1.659155
H	-0.163156	-1.956656	0.065421
H	-2.621404	-0.463213	0.623592
H	-1.618887	-0.725615	2.108146
H	-2.253261	0.874006	1.716891

IV.2.37 1-Methylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Sb

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.148415 (0)	
C	.434609	-1.357055	.000000
C	.000000	.690144	.000000
C	-1.395255	.162824	.000000
C	-1.103899	-1.331143	.000000
C	.703262	-.267547	1.062202
C	.703262	-.267547	-1.062202
H	-1.578140	-1.796644	.877500

H	.962119	-2.313959	.000000
H	-1.578140	-1.796644	-.877500
C	.223043	2.188517	.000000
H	.236757	-.371226	2.048616
H	1.758983	.003759	1.170469
H	.236757	-.371226	-2.048616
H	1.758983	.003759	-1.170469
H	1.289976	2.442077	.000000
H	-.238715	2.645470	.882662
H	-.238715	2.645470	-.882662

IV.2.38 1-Methylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Tb

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.149709 (0)	
C	0.465089	-1.313160	0.000000
C	0.000000	0.713702	0.000000
C	-1.345950	0.043985	0.000000
C	-1.094942	-1.437539	0.000000
C	0.718673	-0.206654	1.064678
C	0.718673	-0.206654	-1.064678
H	-1.470366	-1.965113	0.888573
H	1.026205	-2.252010	0.000000
H	-1.470366	-1.965113	-0.888573
C	0.112240	2.221060	0.000000
H	0.246004	-0.310250	2.047590
H	1.781492	0.038282	1.175966
H	0.246004	-0.310250	-2.047590
H	1.781492	0.038282	-1.175966
H	1.161353	2.537999	0.000000
H	-0.372257	2.649869	0.885164
H	-0.372257	2.649869	-0.885164

IV.2.39 Übergangszustand TS120b

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.146049 (1)	
6	0.000000	0.000000	0.000000
6	0.000000	0.000000	1.528178
6	1.552603	0.000000	-0.211923
6	0.084653	1.533527	-0.251135
1	-0.680752	-0.654242	-0.549023
6	1.439131	1.388753	0.529726
6	1.023903	0.884165	1.941059
1	-0.319230	1.087133	2.103465

1	-0.514114	-0.719457	2.165774
1	2.133912	-0.793388	0.270484
1	1.844597	0.103574	-1.261785
1	-0.698959	2.167465	0.183029
1	0.235187	1.791105	-1.305374
6	2.522467	2.444138	0.461534
1	2.793833	2.681150	-0.574564
1	3.424288	2.106046	0.984455
1	2.190595	3.368810	0.948354

IV.2.40 1-Methylbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en 121b

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.150752 (0)	
C	.540447	-1.339960	.000000
C	.000000	.642791	.000000
C	-1.348122	-.108806	.000000
C	-.994738	-1.399409	.000000
C	.777460	-.217354	1.065006
C	.777460	-.217354	-1.065006
H	-2.331309	.348624	.000000
H	1.103965	-2.275216	.000000
H	-1.608573	-2.292452	.000000
C	.003897	2.156858	.000000
H	.311983	-.345390	2.047820
H	1.830551	.074386	1.168301
H	.311983	-.345390	-2.047820
H	1.830551	.074386	-1.168301
H	1.026765	2.550997	.000000
H	-.507172	2.554730	.885771
H	-.507172	2.554730	-.885771

IV.2.41 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylphenylcarben Singulett 115Sc

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.201607 (0)	
C	3.201484	.354663	.681376
C	3.002189	.293023	-.856150
C	1.586157	-.021625	-.262972
C	1.874533	1.141979	.790837
C	2.376891	-.957976	.763980
C	.458937	-.649712	-.919264
C	-.870920	-.323397	-.465952
C	-1.277604	.950412	.013757

C	-1.864057	-1.329343	-.587730
C	-3.174903	-1.100925	-.187412
C	-3.552228	.171311	.257760
C	-2.607599	1.200854	.333731
H	4.130220	.569470	1.217654
H	3.083775	1.237517	-1.405904
H	3.491942	-.525427	-1.392811
H	1.348179	1.090519	1.749774
H	1.876856	2.162528	.390877
H	2.814166	-1.859457	.326503
H	1.852675	-1.168781	1.701694
H	-.544305	1.745622	.093224
H	-1.558738	-2.289056	-.993746
H	-3.914818	-1.893723	-.257471
H	-4.586216	.365034	.531715
H	-2.911018	2.190175	.666740

IV.2.42 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylphenylcarben Triplett 115Tc

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.201228 (0)	
C	3.446011	-0.402850	-0.000046
C	2.360476	-0.648651	1.079933
C	1.672870	0.286320	0.000026
C	3.019728	1.090045	-0.000194
C	2.360296	-0.648983	-1.079768
C	0.337868	0.829546	0.000048
H	4.465791	-0.794895	-0.000073
H	2.524292	-0.198924	2.064604
H	1.960800	-1.664967	1.163704
H	3.233638	1.668654	0.904817
H	3.233484	1.668428	-0.905384
H	1.960603	-1.665321	-1.163158
H	2.523929	-0.199527	-2.064590
C	-0.992818	0.399631	0.000018
C	-2.064756	1.341954	-0.000010
C	-3.385530	0.921630	-0.000024
C	-3.700410	-0.444519	-0.000011
C	-2.666497	-1.390112	0.000014
C	-1.338852	-0.988443	0.000030
H	-1.823682	2.401000	-0.000021
H	-4.182987	1.660431	-0.000047
H	-4.737445	-0.767607	-0.000021
H	-2.903709	-2.451283	0.000024
H	-0.545035	-1.729405	0.000053

IV.2.43 Übergangszustand TS116c

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.200916 (1)	
C	-.295740	1.202149	.027126
C	-.067956	1.052484	1.389606
C	1.549640	1.364047	.630800
C	-.478953	-.022204	-.765665
C	.403679	2.111466	2.406826
C	1.623181	1.178858	2.185632
C	.667256	-.042983	2.220713
H	1.786227	2.364585	.279644
H	1.981843	.560424	.037803
H	.473551	3.142305	2.053467
H	-.080369	2.041336	3.384254
H	2.584558	1.243283	2.708257
H	.968034	-.949329	1.691969
H	.226504	-.258502	3.196149
C	.187660	-.211926	-1.994658
C	-.056510	-1.333280	-2.782750
C	-1.008463	-2.280398	-2.392794
C	-1.703443	-2.093826	-1.196207
C	-1.433282	-.991303	-.386657
H	.896561	.541936	-2.328857
H	.483882	-1.459942	-3.718017
H	-1.213247	-3.144448	-3.019089
H	-2.451231	-2.818959	-.883000
H	-1.978726	-.861191	.545583

IV.2.44 2-Phenylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Sc

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.201886 (0)	
C	-1.340721	.823322	-2.727433
C	-1.320130	.463967	-1.388182
C	-.147998	.933994	-3.455767
H	-2.292228	1.020666	-3.215220
C	-.089466	.198139	-.717644
C	1.074777	.677348	-2.817597
H	-2.252326	.381957	-.835782
H	-.170492	1.215888	-4.504619
C	1.111092	.317370	-1.480149
C	-.054110	-.167330	.640747
H	2.003899	.761186	-3.376115
C	1.105383	-.484947	1.523521
C	-1.207723	-.350266	1.628908
H	2.059427	.119108	-.988180
C	.661748	-1.770425	2.266467
C	.807966	.306945	2.821861
C	-.353924	-.741230	2.866346

H	-1.911037	-1.142529	1.335165
H	-1.790608	.567423	1.792352
H	.270642	-2.601277	1.672429
H	1.387194	-2.121005	3.006126
H	-.882472	-.954231	3.802223
H	.549904	1.366042	2.733097
H	1.546728	.145449	3.612067

IV.2.45 2-Phenylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Tc

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.202060 (0)	
C	-2.939486	1.128686	.000011
C	-1.555180	1.211401	-.000015
C	-3.580682	-.118009	.000020
H	-3.531241	2.040868	.000026
C	-.748994	.034663	-.000031
C	-2.808533	-1.289323	.000004
H	-1.071428	2.184462	-.000020
H	-4.665420	-.176384	.000037
C	-1.424582	-1.222453	-.000022
C	.656354	.103773	-.000067
H	-3.298843	-2.259807	.000013
C	1.674672	-.987209	-.000022
C	1.569242	1.330630	-.000006
H	-.828374	-2.130922	-.000031
C	2.694161	-.538188	1.077449
C	2.694257	-.538185	-1.077397
C	2.925395	.573515	.000036
H	1.442958	1.967665	.887090
H	1.443050	1.967687	-.887098
H	2.311874	-.240919	2.058048
H	3.551525	-1.210243	1.174866
H	3.842464	1.172952	.000078
H	2.312058	-.240914	-2.058031
H	3.551623	-1.210249	-1.174744

IV.2.46 Übergangszustand TS118c

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.201486 (1)	
C	-1.277830	.284788	-2.758877
C	-1.264236	.265312	-1.366126
C	-.044891	.247398	-.662496
C	1.161226	.259432	-1.392890

C	.015975	.239502	.801307
C	1.143952	.256860	-2.783031
C	-.074853	.274543	-3.469615
C	1.225547	.094891	1.533853
C	-1.220030	.197088	1.710315
C	.356411	-1.505635	1.842294
C	.764617	.288365	3.010770
C	-.462789	-.607451	2.789001
H	-2.224948	.305143	-3.291072
H	-2.204369	.270797	-.823105
H	2.085779	.269075	-.823810
H	2.079151	.257868	-3.336589
H	-.087129	.290409	-4.556437
H	-.155106	-2.088639	1.072174
H	1.193102	-2.061011	2.269141
H	-1.031475	-1.028698	3.627924
H	.559313	1.327556	3.304687
H	1.482750	-.145502	3.716048
H	-2.061200	-.347784	1.268104
H	-1.574460	1.180239	2.045904

IV.2.47 1-Phenylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Sc

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.201818 (0)	
C	.738489	.000000	-1.958994
C	.715090	.000000	-.468797
C	2.236964	.000000	-2.202327
C	-.604290	.000000	.258611
C	2.793697	.000000	-.769184
C	1.866286	-1.061807	-.138645
C	1.866286	1.061807	-.138645
H	2.507850	-.877370	-2.809078
H	2.507850	.877370	-2.809078
C	-1.810408	.000000	-.455144
C	-.656717	.000000	1.660325
H	3.873502	.000000	-.604359
H	1.793810	-2.046719	-.612957
H	1.980800	-1.172446	.943681
H	1.980800	1.172446	.943681
H	1.793810	2.046719	-.612957
C	-1.878908	.000000	2.332103
C	-3.034365	.000000	.215076
H	-1.766488	.000000	-1.539488
H	.265141	.000000	2.237625
C	-3.074152	.000000	1.610196
H	-1.897513	.000000	3.419026
H	-3.959754	.000000	-.355518
H	-4.027639	.000000	2.131979

IV.2.48 1-Phenylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Tc

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.202762 (0)	
C	-1.400119	-1.533946	0.000000
C	-0.071908	-0.828788	0.000000
C	-1.115450	-3.007729	0.000000
C	0.000000	0.666653	0.000000
C	0.440595	-2.849572	0.000000
C	0.671513	-1.739655	1.064895
C	0.671513	-1.739655	-1.064895
H	-1.479712	-3.542492	0.888664
H	-1.479712	-3.542492	-0.888664
C	-1.167914	1.441017	0.000000
C	1.237890	1.327075	0.000000
H	1.022143	-3.775542	0.000000
H	0.197791	-1.845992	2.046385
H	1.727856	-1.472827	1.177084
H	1.727856	-1.472827	-1.177084
H	0.197791	-1.845992	-2.046385
C	1.306158	2.719221	0.000000
C	-1.103180	2.835298	0.000000
H	-2.132187	0.939714	0.000000
H	2.157436	0.746640	0.000000
C	0.134195	3.479687	0.000000
H	2.275298	3.211627	0.000000
H	-2.021242	3.417341	0.000000
H	0.186929	4.565206	0.000000

IV.2.49 Übergangszustand TS120c

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.199386 (1)	
C	1.602536	1.403814	-.113666
C	.869971	.038436	-.009624
C	2.926138	.919646	-.020108
C	-.635169	.035803	-.007240
C	2.843018	-.604874	.016252
C	1.723172	-.782006	-1.064112
C	1.701227	-.769881	1.058849
H	3.828407	1.506724	-.190252
H	2.429876	1.544518	.968442
C	-1.356233	1.237450	-.008563
C	-1.350175	-1.171513	.000050

H	3.755299	-1.204432	.037122
H	1.880521	-.327322	-2.047771
H	1.385001	-1.816569	-1.170921
H	1.356700	-1.803476	1.163177
H	1.836292	-.316349	2.048517
C	-2.744563	-1.179912	.006733
C	-2.752059	1.231409	-.000667
H	-.802998	2.170769	-.019584
H	-.812857	-2.117354	.000187
C	-3.452034	.024296	.006924
H	-3.278853	-2.126736	.011640
H	-3.293391	2.174321	-.001669
H	-4.538975	.019902	.012143

IV.2.50 1-Phenylbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en 121c

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.203900 (0)	
C	-1.465006	-1.592842	.000000
C	-.098521	-.873922	.000000
C	-1.143849	-2.891572	.000000
C	.000000	.626324	.000000
C	.390409	-2.880467	.000000
C	.660118	-1.767933	1.064869
C	.660118	-1.767933	-1.064869
H	-1.785995	-3.764498	.000000
H	-2.444254	-1.131919	.000000
C	-1.131017	1.454682	.000000
C	1.262527	1.242307	.000000
H	.925416	-3.831337	.000000
H	.186689	-1.875399	2.045728
H	1.719583	-1.506738	1.170424
H	1.719583	-1.506738	-1.170424
H	.186689	-1.875399	-2.045728
C	1.390780	2.629660	.000000
C	-1.007590	2.845703	.000000
H	-2.123600	1.015975	.000000
H	2.158083	.626235	.000000
C	.253409	3.440130	.000000
H	2.380687	3.078880	.000000
H	-1.901882	3.463681	.000000
H	.350731	4.522448	.000000

IV.2.51 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylsilylcarben Singulett 115Sd

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.135256 (0)	
C	.684326	-.110718	.037377
C	1.672548	-1.065329	.780037
C	.481113	-1.964578	.366972
C	.456815	-1.265702	-1.012550
C	-.515531	-.915830	.945192
C	.131519	1.116616	.398269
Si	-1.178059	1.986569	-.605614
H	.372711	-3.037662	.554867
H	1.823452	-.880398	1.846764
H	2.617374	-1.243034	.258712
H	1.308392	-1.460872	-1.669801
H	-.488610	-1.264121	-1.561967
H	-1.520403	-.904207	.521454
H	-.486326	-.734770	2.017741
H	-1.791217	1.350776	-1.824173
H	-2.305975	2.357157	.293023
H	-.501308	3.238412	-1.049811

IV.2.52 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylsilylcarben Triplett 115Td

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.135120 (0)	
C	-0.447980	-0.086159	-0.006490
C	-1.518130	-0.825420	-0.907850
C	-2.343559	0.115666	0.008489
C	-1.298554	1.224837	-0.279275
C	-1.452411	-0.344866	1.191029
C	0.969741	-0.237495	-0.016849
Si	2.754866	0.021891	0.001632
H	-3.429949	0.230828	0.016488
H	-1.620160	-1.902565	-0.739628
H	-1.489703	-0.584781	-1.975774
H	-1.253969	1.617317	-1.300521
H	-1.197069	2.021758	0.464862
H	-1.362039	0.335916	2.043997
H	-1.549884	-1.386477	1.514209
H	3.112422	1.456222	-0.215627
H	3.349590	-0.397961	1.304097
H	3.417991	-0.776116	-1.069276

IV.2.53 Übergangszustand TS116d

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.134915 (1)	
C	-1.136049	-0.349247	-1.571164
C	-1.311895	-0.262094	-0.018084
C	0.391950	-0.486044	-0.488986
C	0.091706	0.591490	-1.590520
C	-0.185536	-1.564482	-1.452403
H	-2.008557	-0.272299	-2.228694
C	0.450543	-0.490919	0.892039
H	-1.607318	0.713613	0.365180
H	-1.819195	-1.102732	0.446372
H	0.721647	0.527577	-2.480245
H	-0.046756	1.621860	-1.255046
C	-0.571929	-2.476362	-0.992065
H	0.436561	-1.772103	-2.326237
Si	0.862347	0.996162	1.926807
H	0.907713	2.377749	1.323314
H	2.215016	0.724281	2.488625
H	-0.104353	1.079921	3.058205

IV.2.54 2-Silylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Sd

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.135934 (0)	
C	1.736083	.387543	.508856
C	.371917	1.098517	.715724
C	-.514656	.085676	-.030872
C	.529205	-.890919	-.447532
Si	-2.334113	.077701	-.326605
C	1.385713	-1.102773	.829411
C	1.678346	-.007983	-1.003417
H	2.628051	.861116	.934175
H	.103381	1.203694	1.776637
H	.343903	2.103353	.270481
H	2.233844	-1.776471	.677241
H	.869155	-1.325220	1.767546
H	1.428235	.766503	-1.734184
H	2.553046	-.582377	-1.321732
H	-2.992165	-1.130594	.252566
H	-2.666878	.086675	-1.781833
H	-2.942637	1.285134	.298549

IV.2.55 2-Silylbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Td

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.136154 (0)	
C	-1.744456	0.613886	0.000090
C	-0.359608	1.314174	0.000046
C	0.519843	0.052134	-0.000140
C	-0.545239	-0.989269	-0.000108
Si	2.353942	-0.127656	-0.000008
C	-1.552250	-0.503462	-1.077203
C	-1.552055	-0.503598	1.077236
H	-2.637471	1.248746	0.000211
H	-0.203432	1.947013	-0.885338
H	-0.203307	1.946860	0.885519
H	-2.429257	-1.149810	-1.174084
H	-1.162352	-0.218261	-2.058498
H	-1.161973	-0.218500	2.058488
H	-2.429049	-1.149948	1.174203
H	2.845753	-0.873208	-1.196069
H	2.845803	-0.871645	1.197020
H	2.982683	1.222743	-0.000864

IV.2.56 Übergangszustand TS118d

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.134730 (1)	
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.411971
C	1.509633	0.000000	-0.375361
C	0.371261	-1.728018	0.318167
C	1.387571	-0.348076	1.963937
C	1.755287	-1.110765	0.659397
Si	-1.639670	0.065079	2.338809
H	2.047729	0.943396	-0.212712
H	1.671069	-0.338382	-1.405331
H	0.258030	-2.164942	-0.676525
H	-0.138698	-2.337434	1.068153
H	2.667178	-1.721261	0.634765
H	2.054253	0.497638	2.174935
H	1.322053	-0.972467	2.862756
H	-1.971485	1.491978	2.594298
H	-2.695140	-0.551950	1.499119
H	-1.556932	-0.628074	3.658354

IV.2.57 1-Silylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Sd

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.135419 (0)	
C	0.338414	-1.781353	0.000000
C	0.000000	0.289713	0.000000
C	-1.422807	-0.185122	0.000000
C	-1.195548	-1.691808	0.000000
C	0.663055	-0.705932	1.061597
C	0.663055	-0.705932	-1.061597
H	-1.689939	-2.134035	0.878071
H	0.820467	-2.762174	0.000000
H	-1.689939	-2.134035	-0.878071
Si	0.248292	2.160374	0.000000
H	0.190496	-0.782531	2.047054
H	1.731573	-0.494555	1.170841
H	0.190496	-0.782531	-2.047054
H	1.731573	-0.494555	-1.170841
H	1.701727	2.502128	0.000000
H	-0.369782	2.759828	1.212324
H	-0.369782	2.759828	-1.212324

IV.2.58 1-Silylbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplet 119Td

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.136581 (0)	
C	0.303495	-1.753840	0.000000
C	0.000000	0.311481	0.000000
C	-1.389614	-0.250517	0.000000
C	-1.260181	-1.750129	0.000000
C	0.648101	-0.673647	1.066046
C	0.648101	-0.673647	-1.066046
H	-1.678303	-2.243510	0.888648
H	0.786746	-2.736028	0.000000
H	-1.678303	-2.243510	-0.888648
Si	0.283842	2.172901	0.000000
H	0.164350	-0.735394	2.046394
H	1.726925	-0.520460	1.181090
H	0.164350	-0.735394	-2.046394
H	1.726925	-0.520460	-1.181090
H	1.746592	2.455641	0.000000
H	-0.316237	2.800145	1.209161
H	-0.316237	2.800145	-1.209161

IV.2.59 Übergangszustand TS120d

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.133109 (1)	
C	.000000	.000000	.000000
C	.000000	.000000	1.527914
C	1.550833	.000000	-.217228
C	.082145	1.531637	-.258754
H	-.683450	-.658273	-.542041
C	1.443075	1.394369	.526993
C	1.019975	.886009	1.945348
H	-.322859	1.088073	2.100795
H	-.517741	-.718730	2.163269
H	2.135515	-.788720	.267559
H	1.838296	.097916	-1.268261
H	-.698439	2.167621	.176466
H	.227065	1.783638	-1.314301
Si	2.793697	2.708134	.533316
H	3.168317	3.088103	-.860798
H	4.013313	2.202597	1.218681
H	2.317484	3.932914	1.232308

IV.2.60 1-Silylbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en 121d

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.137711 (0)	
C	0.546986	-1.736643	0.000000
C	-0.013715	0.250558	0.000000
C	-1.356534	-0.521354	0.000000
C	-0.986838	-1.807318	0.000000
C	0.777551	-0.615348	1.065227
C	0.777551	-0.615348	-1.065227
H	-2.348531	-0.084386	0.000000
H	1.114498	-2.670941	0.000000
H	-1.592182	-2.706200	0.000000
Si	0.002957	2.134018	0.000000
H	0.310096	-0.743991	2.046373
H	1.828498	-0.319399	1.171120
H	0.310096	-0.743991	-2.046373
H	1.828498	-0.319399	-1.171120
H	1.406507	2.632040	0.000000
H	-0.684440	2.676368	1.206361
H	-0.684440	2.676368	-1.206361

IV.2.61 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylchlorcarben Singulett 115Sg

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.111278 (0)	
C	0.975812	-0.992808	-0.092966
C	-0.284858	-0.263150	-0.139028
C	-0.782187	1.207316	-0.349582
C	-1.138600	-0.246818	1.214792
C	-1.612577	-0.742878	-0.819154
C	-2.030298	0.415799	0.128251
Cl	2.309161	0.148827	-0.000809
H	-0.786625	1.561175	-1.385331
H	-0.383319	1.964010	0.331873
H	-0.735473	0.395974	2.002772
H	-1.442346	-1.226245	1.592170
H	-1.677179	-0.554475	-1.895552
H	-1.956990	-1.748487	-0.562444
H	-3.037549	0.813217	0.276386

IV.2.62 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylchlorcarben Triplett 115Tg

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.111545 (0)	
C	-1.015239	.759171	.001306
C	.345637	.254574	.001840
C	1.061079	-.650361	-1.080326
C	1.066233	-.647504	1.082593
C	1.645540	1.121194	-.002632
C	2.136874	-.353617	-.002095
Cl	-2.476598	-.110140	.000030
H	1.202979	-.194677	-2.065371
H	.701383	-1.681376	-1.157398
H	.706979	-1.678329	1.164134
H	1.213302	-.189378	2.065747
H	1.829593	1.706506	-.909369
H	1.834291	1.708769	.901676
H	3.172897	-.699865	-.004048

IV.2.63 Übergangszustand TS116g

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.110508 (1)	
C	.244639	.832314	-.818357
C	.074493	.564240	.545438
C	1.215594	.552084	1.575579

C	.869130	-.938940	1.316370
C	-.642948	-.558502	1.314572
C	1.082743	-.786478	-.228719
Cl	-1.279767	.321702	-1.737222
H	2.189003	.921218	1.248658
H	.926859	.948726	2.551589
H	1.290014	-1.793749	1.857075
H	-1.337185	-1.178794	.747651
H	-1.039846	-.264845	2.287847
H	2.109577	-.593004	-.527903
H	.555710	-1.496788	-.861453

IV.2.64 2-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Sg

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.112107 (0)	
C	.462638	.311194	-.469962
C	-.489851	-.776790	-.645660
C	-.302901	1.238909	.487014
C	-.898909	-1.126385	.818443
C	-1.845270	-.061539	-.806097
C	-1.540835	.306011	.677052
Cl	2.158086	-.024271	-.187486
H	-.572454	2.214640	.064089
H	.269224	1.410971	1.405537
H	-.099950	-1.271628	1.549905
H	-1.651350	-1.916500	.894332
H	-1.920058	.749963	-1.535724
H	-2.682191	-.757890	-.908737
H	-2.339911	.634653	1.353138

IV.2.65 2-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Tg

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.112079 (0)	
C	.538239	.131815	-.385943
C	-.501308	-.945996	-.369857
C	-.241695	1.310788	.192173
C	-1.183498	-.778806	1.014267
C	-1.716270	-.230109	-1.003711
C	-1.601588	.570077	.338731
Cl	2.210767	-.152018	-.010271
H	-.290472	2.167746	-.492795
H	.154845	1.664090	1.152486
H	-.547115	-.741903	1.902853
H	-2.031128	-1.453371	1.164377

H	-1.566801	.305414	-1.944869
H	-2.614299	-.852499	-1.039918
H	-2.451351	1.148215	.718502

IV.2.66 Übergangszustand TS118g

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.110750 (1)	
C	-.993163	-.173129	-1.391913
C	-.980042	.103757	.807232
C	.293276	-.241486	.372011
C	.363462	-.837556	-1.026219
C	-1.864249	-.674884	-.224167
C	-.805318	1.169944	-.650809
Cl	1.768635	.293888	1.144621
H	-1.337479	-.212903	-2.433059
H	.353140	-1.933484	-1.059962
H	1.227848	-.467738	-1.586540
H	-1.910828	-1.762418	-.080783
H	-2.881881	-.270226	-.252310
H	.088765	1.772349	-.827214
H	-1.690151	1.798449	-.535502

IV.2.67 1-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Sg

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.111266 (0)	
C	-1.454958	.000000	-1.405505
C	-1.452693	.000000	.117644
C	.011384	.000000	.318730
C	.530129	1.068242	-.722636
C	.530129	-1.068242	-.722636
C	.050301	.000000	-1.737014
Cl	.648624	.000000	1.997259
H	-2.012289	-.878181	-1.763892
H	-2.012289	.878181	-1.763892
H	.047314	2.050179	-.721644
H	1.616022	1.168512	-.648890
H	.047314	-2.050179	-.721644
H	1.616022	-1.168512	-.648890
H	.385547	.000000	-2.776052

IV.2.68 1-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Tg

UB3LYP/6-31G(d)		ZPE = 0.112405 (0)	
C	1.170974	-1.740923	.000000
C	1.378239	-.252654	.000000
C	.000000	.334880	.000000
C	-.693290	-.569277	1.070694
C	-.693290	-.569277	-1.070694
C	-.395241	-1.665111	.000000
Cl	-.167797	2.111400	.000000
H	1.562498	-2.253816	-.889245
H	1.562498	-2.253816	.889245
H	-.211734	-.644140	2.049741
H	-1.760941	-.353326	1.171592
H	-.211734	-.644140	-2.049741
H	-1.760941	-.353326	-1.171592
H	-.931462	-2.617062	.000000

IV.2.69 Übergangszustand TS120g

B3LYP/6-31G(d)		ZPE = 0.108850 (1)	
C	-1.686273	-0.012709	-0.470402
C	-1.659587	0.019214	1.059099
C	-0.302228	0.109493	1.449307
C	0.284325	0.006434	0.028231
C	-0.559690	-1.063918	-0.721851
C	-0.578099	1.071288	-0.727295
H	-1.121038	-0.972693	1.641018
H	-2.633280	-0.029685	-1.012040
H	-2.515201	0.191094	1.711558
Cl	2.071403	0.001096	-0.116230
H	-0.659916	-2.051181	-0.258514
H	-0.277847	-1.155800	-1.774152
H	-0.696639	2.050582	-0.255320
H	-0.300626	1.170236	-1.779185

IV.2.70 1-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en 121g

B3LYP/6-31G(d)		ZPE = 0.113602 (0)	
C	1.754236	.000000	.088117
C	-.258562	.000000	.077579
C	.078517	.000000	-1.421837
C	1.416099	.000000	-1.411434

C	.734135	-1.071946	.616674
C	.734135	1.071946	.616674
H	-.639073	.000000	-2.231709
H	2.798955	.000000	.400809
H	2.119748	.000000	-2.235132
Cl	-1.995122	.000000	.529231
H	.723328	-2.050156	.129700
H	.719712	-1.164639	1.707527
H	.723328	2.050156	.129700
H	.719712	1.164639	1.707527

IV.2.71 3-Chlorbicyclo[1.1.1]pent-1-ylcarben Singulett 115Sh

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.110122 (0)	
C	.139457	.050073	-2.675396
C	.308640	.526122	-1.357282
C	1.340276	.405347	-.177536
C	-.313053	-.952944	-.789064
C	-.696360	1.179511	-.365481
C	-.034044	.008990	.386609
H	1.076675	-.488660	-2.930437
H	1.752872	1.351615	.178012
H	2.094827	-.381615	-.249040
H	.346931	-1.814508	-.887041
H	-1.356306	-1.152786	-1.020673
H	-.429139	2.182700	-.025845
H	-1.757294	1.084985	-.603357
Cl	-.364592	-.475549	2.082781

IV.2.72 3-Chlorbicyclo[1.1.1]pent-1-ylcarben Triplett 115Th

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.109062 (0)	
C	2.862575	.074565	-.002009
C	1.429683	.042424	.000425
C	.466422	-.586383	1.099751
C	.467334	-.629028	-1.075059
C	.446246	1.267527	-.024135
C	-.436702	.001551	-.000139
H	3.636668	-.683849	.007890
H	.453764	-.083508	2.070121
H	.485040	-1.675651	1.192824
H	.486069	-1.721105	-1.125681
H	.456220	-.163921	-2.064058
H	.432011	1.893329	.872223

H	.433152	1.858898	-.943605
Cl	-2.223310	-.026360	-.000160

IV.2.73 Übergangszustand TS116h

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.110039 (1)	
C	.000000	.000000	.000000
C	.000000	.000000	1.398340
C	1.219830	.000000	2.357602
C	.575949	-1.394343	2.453521
C	-.828175	-.758671	2.479726
C	.623413	-1.618600	.921893
H	-1.005161	-.332079	-.320980
H	2.208630	.072288	1.903508
H	1.107035	.638228	3.235990
Cl	1.112314	-2.715784	3.550782
H	-1.664668	-1.368869	2.133193
H	-1.061623	-.189044	3.380292
H	1.622347	-1.692769	.503165
H	-.098090	-2.331989	.526952

IV.2.74 4-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Sh

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.111080 (0)	
C	-1.726352	.291754	-1.114346
C	-1.714050	.247536	.343050
C	-.223388	.223812	-1.413642
C	-.857678	-1.018493	.642403
C	-.525210	1.120430	.791088
C	.210590	-.022709	.062539
H	-2.440512	-.280784	-1.702346
H	.243349	1.129308	-1.819532
H	.012048	-.611892	-2.083135
H	-1.061184	-1.932122	.079874
H	-.693320	-1.223564	1.703445
H	-.431065	2.128828	.381518
H	-.363349	1.105961	1.871147
Cl	1.985327	-.315866	.335440

IV.2.75 4-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Th

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.110437 (0)	
C	1.948514	.714927	-.047497
C	1.611894	-.731646	.000305
C	.552504	1.325781	-.031205
C	.513432	-.836591	1.096158
C	.500076	-.890276	-1.068103
C	-.221076	-.020174	-.001130
H	2.880987	1.204978	.201906
H	.312671	1.919285	-.924153
H	.337457	1.943116	.851454
H	.689248	-.354937	2.060562
H	.102088	-1.842085	1.213154
H	.663164	-.457291	-2.057178
H	.083475	-1.898298	-1.127343
Cl	-2.029480	.124300	.005320

IV.2.76 Übergangszustand TS118h

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.110465 (1)	
C	.000000	.000000	.000000
C	.000000	.000000	1.404573
C	1.387500	.000000	2.008185
C	1.897728	-.708207	.715922
C	1.484806	.296133	-.360117
C	.689883	-1.614429	.402693
Cl	3.572891	-1.420218	.755395
H	1.863563	.971781	2.170191
H	1.461743	-.604030	2.917598
H	-.874113	-.306884	1.982500
H	1.832915	1.324437	-.209337
H	1.736748	-.039570	-1.370334
H	.681229	-2.095716	-.576832
H	.323733	-2.287960	1.179963

IV.2.77 4-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Sh

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.111368 (0)	
C	-1.381635	-.410998	.000000
C	-.997562	-1.884530	.000000

C	.489337	-1.735189	.000000
C	.722742	-.587891	1.069506
C	.722742	-.587891	-1.069506
C	.000000	.253450	.000000
H	1.111809	-2.631145	.000000
H	-1.998660	-.181019	-.879847
H	-1.998660	-.181019	.879847
H	.250651	-.686933	2.051266
H	1.786319	-.355998	1.168660
H	.250651	-.686933	-2.051266
H	1.786319	-.355998	-1.168660
Cl	.086931	2.046902	.000000

IV.2.78 4-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Th

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.112405 (0)	
C	-1.453234	-.350561	.000000
C	-1.004957	-1.786476	.000000
C	.490209	-1.751705	.000000
C	.730818	-.620439	1.072622
C	.730818	-.620439	-1.072622
C	.000000	.224978	.000000
H	1.069228	-2.674601	.000000
H	-2.013501	-.036716	-.890073
H	-2.013501	-.036716	.890073
H	.253842	-.729446	2.050296
H	1.784872	-.346240	1.173988
H	.253842	-.729446	-2.050296
H	1.784872	-.346240	-1.173988
Cl	.112848	2.019250	.000000

IV.2.79 Übergangszustand TS120h

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.108969 (1)	
C	.000000	.000000	.000000
C	.000000	.000000	1.527332
C	1.357665	.000000	1.916779
C	1.962745	-.109727	.492108
C	1.041601	-1.112744	-.282700
C	1.155076	1.021943	-.242542
Cl	-1.569867	.085981	-.861313
H	-.867741	.205243	2.152213
H	.478481	-1.030406	2.094901

H	3.047964	-.174625	.410955
H	.856439	-2.100005	.153197
H	1.297393	-1.197390	-1.342324
H	1.072621	1.998338	.242575
H	1.415525	1.125090	-1.298440

IV.2.80 3-Chlorbicyclo[1.1.1]pent-1-ylchlorcarben Singulett 115Si

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.101797 (0)	
C	-1.927574	.907335	.093973
C	-.569307	.408680	-.100415
C	.138484	-.915797	-.551034
C	.359699	.363190	1.201750
C	.603393	1.207946	-.773336
C	1.243212	.022622	-.017873
Cl	-3.059420	-.427063	.012252
H	.142601	-1.114870	-1.625546
H	-.068067	-1.812651	.037022
H	.137272	-.445636	1.901444
H	.533900	1.321170	1.694414
H	.630572	1.169491	-1.865306
H	.800000	2.208546	-.383188
Cl	2.985083	-.354697	.053793

IV.2.81 3-Chlorbicyclo[1.1.1]pent-1-ylchlorcarben Triplett 115Ti

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.102004 (0)	
C	1.924477	.704224	-.001646
C	.514291	.377808	.001145
C	-.311709	-.419242	1.092627
C	-.308689	-.431265	-1.084426
C	-.655791	1.418991	-.006565
C	-1.308927	.018555	-.000036
Cl	3.262146	-.339036	.000016
H	-.408133	.062032	2.069042
H	-.103118	-1.489286	1.170664
H	-.099765	-1.502071	-1.150070
H	-.401757	.039435	-2.066302
H	-.773537	2.020550	.898447
H	-.770448	2.010650	-.918472
Cl	-3.060096	-.317183	-.000598

IV.2.82 Übergangszustand TS116i

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.100953 (1)	
C	-.100150	1.321683	-1.276025
C	-.271538	1.055390	.088806
C	.883683	1.049640	1.108178
C	.533663	-.425117	.831740
C	-.982479	-.071827	.849763
C	.762439	-.312519	-.690916
Cl	-1.606029	.834207	-2.197746
H	1.854307	1.414994	.772820
H	.600832	1.429212	2.091628
Cl	1.229654	-1.828339	1.718541
H	-1.663904	-.704943	.282983
H	-1.364771	.198498	1.834490
H	1.788846	-.116276	-.988532
H	.229346	-1.024739	-1.316168

IV.2.83 2,4-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Singulett 117Si

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.102564 (0)	
C	-1.115427	.438992	-.672955
C	-1.114829	.381221	.770922
C	.386424	.369659	-.988847
C	-.249438	-.876970	1.073136
C	.066996	1.269134	1.203994
C	.816004	.123487	.492421
Cl	-2.237066	-.535051	-1.593387
H	.837393	1.281109	-1.394751
H	.609066	-.463584	-1.662220
H	-.457133	-1.790820	.514126
H	-.086430	-1.077512	2.134398
H	.153244	2.273503	.783494
H	.219325	1.270648	2.285557
Cl	2.589193	-.154742	.773820

IV.2.84 2,4-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-1(2)-en Triplett 117Ti

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.102531 (0)	
C	-1.263996	.028392	-.401011
C	-.552253	1.279432	.009583
C	-.109702	-.974239	-.389857

C	.366999	.833457	1.177457
C	.681944	1.285316	-.919752
C	.989380	.056909	-.015537
Cl	-2.866489	-.385037	.109724
H	.068279	-1.442919	-1.365451
H	-.212947	-1.763187	.364127
H	-.069223	.255910	1.995295
H	1.021208	1.627284	1.544972
H	.532837	1.113095	-1.987352
H	1.365930	2.115570	-.731424
Cl	2.667647	-.612690	.091130

IV.2.85 Übergangszustand TS118i

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.100900 (1)	
C	-1.143083	.442682	-1.061757
C	-1.072228	.432503	.334512
C	.318535	.557749	.920234
C	.885643	-.032721	-.398609
C	.300201	.910143	-1.446663
C	-.182352	-1.093287	-.672738
Cl	2.642776	-.494512	-.407446
H	.647394	1.581585	1.123888
H	.477396	-.069876	1.800804
Cl	-2.418166	.020479	1.369369
H	.506269	1.976370	-1.299997
H	.554047	.618525	-2.469751
H	-.200400	-1.541724	-1.665999
H	-.443363	-1.808741	.108500

IV.2.86 1,4-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Singulett 119Si

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.101509 (0)	
C	-1.523281	.808937	.000000
C	-1.641609	-.707912	.000000
C	-.197892	-1.033600	.000000
C	.403563	-.043753	1.074927
C	.403563	-.043753	-1.074927
C	.000000	.987842	.000000
Cl	.297670	-2.755181	.000000
H	-2.034279	1.222739	-.880465
H	-2.034279	1.222739	.880465
H	-.082348	.008250	2.052449
H	1.481171	-.191780	1.170807
H	-.082348	.008250	-2.052449

H	1.481171	-.191780	-1.170807
Cl	.679085	2.644300	.000000

IV.2.87 1,4-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-yliden Triplett 119Ti

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.102810 (0)	
C	-1.560934	.877658	.000000
C	-1.589326	-.625819	.000000
C	-.152559	-1.045418	.000000
C	.430714	-.064757	1.075837
C	.430714	-.064757	-1.075837
C	.000000	.967156	.000000
Cl	.247676	-2.778272	.000000
H	-1.995723	1.347576	-.891114
H	-1.995723	1.347576	.891114
H	-.060330	-.032230	2.050998
H	1.516531	-.144162	1.170838
H	-.060330	-.032230	-2.050998
H	1.516531	-.144162	-1.170838
Cl	.677465	2.624934	.000000

IV.2.88 Übergangszustand TS120i

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.099162 (1)	
C	.000000	.000000	.000000
C	.000000	.000000	1.526376
C	1.357122	.000000	1.915344
C	1.945093	-.110391	.495879
C	1.042826	-1.117754	-.278846
C	1.157047	1.025926	-.240182
Cl	-1.553389	.085023	-.877728
H	-.861264	.210262	2.158547
H	.478334	-1.032944	2.090972
Cl	3.723475	-.223233	.353012
H	.867829	-2.101888	.165401
H	1.312777	-1.199539	-1.333952
H	1.084358	1.997995	.252837
H	1.432341	1.123536	-1.291665

IV.2.89 1,4-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2(3)-en 121i

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.103899 (0)	
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.536061
Cl	1.579527	0.000000	-0.832929
C	-1.088207	1.076170	-0.310793
C	-1.088207	-1.076170	-0.310793
C	-1.947301	0.000000	0.425934
C	-1.306108	0.000000	1.821745
H	0.875287	0.000000	2.172380
H	-0.983320	2.051021	0.168885
H	-1.321206	1.162215	-1.375879
H	-0.983320	-2.051021	0.168885
H	-1.321206	-1.162215	-1.375879
H	-1.835839	0.000000	2.765362
Cl	-3.730316	0.000000	0.328508

IV.2.90 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylethen 124

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.150447 (0)	
C	-1.726254	0.286270	0.000064
C	-0.503707	1.246453	-0.001406
C	0.103654	-0.190554	-0.000083
C	-0.982239	-0.552947	1.073711
C	-0.982963	-0.555300	-1.072279
H	-2.782220	0.568293	0.000109
C	1.532657	-0.583272	-0.000053
H	-0.346198	1.845011	0.902966
H	-0.346790	1.843082	-0.907154
H	-0.853692	-0.097132	2.061822
H	-1.258315	-1.610516	1.154495
H	-0.855175	-0.101645	-2.061485
H	-1.259100	-1.613045	-1.150554
C	2.556540	0.272947	0.000001
H	1.729542	-1.656854	0.000020
H	3.588304	-0.067782	0.000148
H	2.397517	1.349007	-0.000104

IV.2.91 Übergangszustand TS125

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.144961 (1)	
C	.112622	-.211847	-.007791
C	-1.028760	-.739845	-.937314
C	-1.714312	.292409	-.002036

C	-.503048	1.233078	-.227065
C	-.923267	-.360560	1.163985
C	1.494204	-.731358	.106589
C	2.490620	.245001	.038377
H	-2.768767	.581472	.000182
H	-1.307689	-1.791027	-.810248
H	-.949315	-.472716	-1.997873
H	-.396469	1.665515	-1.228932
H	-.312185	1.980898	.551136
H	-.740284	.257415	2.050338
H	-1.189633	-1.386503	1.437395
H	2.304997	1.332535	-.008103
H	3.541382	-.029987	.164817
H	2.249604	-.498863	-.967178

IV.2.92 Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl-*tert*-butylmethylen 115Sf

B3LYP/6-31G(d)

ZPE = 0.232605 (0)

C	.903723	-.264210	.096001
C	2.168920	-1.186559	-.014534
C	2.736317	.255390	-.040900
C	1.600854	.651938	-1.011995
C	1.780581	.570553	1.143005
C	-.401347	-.649404	.591270
H	2.247457	-1.767961	-.940147
H	2.393303	-1.799535	.863734
H	3.786941	.550522	-.115551
H	1.646517	.229140	-2.021854
H	1.328192	1.710881	-1.035618
H	1.970755	.066956	2.094314
H	1.479442	1.613709	1.284039
C	-1.632511	-.000847	.058144
C	-1.555968	1.381970	-.628357
C	-2.737343	.014204	1.136762
C	-2.004133	-1.085940	-1.015948
H	-.907870	1.369735	-1.508333
H	-1.176696	2.143065	.063826
H	-2.509251	.755973	1.911577
H	-3.710730	.274705	.700758
H	-2.811024	-.962907	1.622558
H	-2.103933	-2.079382	-.570791
H	-2.968399	-.798912	-1.452540
H	-1.265634	-1.131672	-1.823490

IV.2.93 Übergangszustand TS116f

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.232379 (1)	
C	.162485	-.496928	.639358
C	-.992917	.272940	.616964
C	-1.084499	-1.070846	-.635077
C	1.487868	-.003218	.046025
C	-2.396849	-.256158	1.001850
C	-2.389472	-.196574	-.542489
C	-1.681859	1.181813	-.460267
H	-1.237140	-2.109439	-.353613
H	-.512327	-.940033	-1.552675
C	1.495592	1.101857	-1.038727
C	2.240992	.544199	1.285282
C	2.266591	-1.224067	-.488773
H	-2.430239	-1.235900	1.482161
H	-3.032387	.476699	1.505755
H	-3.243300	-.410940	-1.196370
H	-1.098473	1.510067	-1.318306
H	-2.302559	1.983192	-.054098
H	1.794162	-1.640587	-1.388218
H	2.296554	-2.015249	.266865
H	3.295526	-.950037	-.756326
H	2.291757	-.212691	2.073688
H	1.734627	1.425708	1.698070
H	3.262448	.838775	1.012140
H	1.020778	2.024292	-.686268
H	.986546	.784155	-1.957738
H	2.526434	1.353873	-1.319942

IV.2.94 Übergangszustand TS126

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.230796 (1)	
C	-.873825	-.227839	.130274
C	-1.725195	.549794	1.201648
C	-2.700566	.287735	.021820
C	-1.570830	.725328	-.939719
C	-2.126522	-1.150771	-.033560
C	.490359	-.703943	.497374
H	-1.436682	1.590517	1.388095
H	-1.916155	.012557	2.136172
H	-3.752315	.581115	-.035569
H	-1.303502	1.786498	-.919539
H	-1.625328	.347562	-1.967791
H	-2.348251	-1.810650	.811858
H	-2.216053	-1.682766	-.988810
C	1.708243	.033224	.023263
C	1.494711	-1.026355	-1.065105

H	.735519	-1.751225	-.462280
C	2.951910	-.214056	.884578
C	1.647068	1.486517	-.454947
H	1.056730	-.672726	-1.996032
H	2.315338	-1.736704	-1.182443
H	2.983313	-1.251822	1.230066
H	3.872953	.005337	.327844
H	2.933527	.428494	1.773294
H	1.453019	2.159178	.389520
H	2.605987	1.785934	-.895027
H	.869789	1.650899	-1.203113

IV.2.95 Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylformylmethylen 115Se

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.129219 (0)	
C	2.025084	-.231470	-.305067
C	1.250056	1.104328	-.486740
C	.237424	.089202	.240725
C	.754129	-.975899	-.795658
C	1.458184	-.291138	1.140206
C	-1.045623	.624697	.564394
C	-2.220604	.456310	-.177877
O	-2.742110	-.648369	.070974
H	3.055752	-.419235	-.614835
H	.971114	1.393202	-1.504316
H	1.563675	1.959658	.117111
H	.460747	-.827746	-1.839690
H	.635863	-2.018689	-.487789
H	1.805781	.471482	1.843641
H	1.402807	-1.277962	1.610278
H	-2.710759	1.250067	-.772084

IV.2.96 Übergangszustand TS116e

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.139350 (1)	
C	-1.883526	-0.063654	-0.496263
C	-0.733073	-1.118208	-0.532321
C	-0.300339	0.271481	0.460525
C	-0.905854	1.121447	-0.697997
C	-1.723838	0.097489	1.040722
C	0.849774	-0.475339	0.624435
C	2.039199	-0.312598	-0.167162
O	2.919856	0.493446	0.124974
H	-2.820923	-0.226367	-1.037925
H	-0.193529	-1.224221	-1.473376
H	-0.919923	-2.053438	-0.010678
H	-0.340365	1.165464	-1.632032

H	-1.276789	2.103517	-0.397353
H	-1.902112	-0.779437	1.666941
H	-2.149145	1.005592	1.475379
H	2.189871	-1.062387	-0.982383

IV.2.97 Übergangszustand TS132

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.139350 (1)	
C	1.949766	-.570398	-.035793
C	.738396	-.721964	-.999834
C	.351593	.430935	.103071
C	.957634	-.558230	1.157534
C	1.789770	.972519	-.141103
H	2.878546	-1.141970	-.109642
C	-.934099	.862878	-.302685
H	.142880	-1.634719	-.935756
H	.853755	-.357437	-2.021819
H	.398061	-1.477364	1.353096
H	1.307254	-.090481	2.082852
H	1.985858	1.429928	-1.114907
H	2.211386	1.565788	.676265
C	-2.141733	.353900	.184969
O	-2.963126	-.507113	-.089812
H	-2.340705	1.145315	.991452

IV.2.98 E-1,2-Bis(3-tert-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-2-diazoethanon 128E

	HF/3-21G	ZPE = 0.257221 (0)	
C	-.514763	.367656	.000029
C	-1.950989	.033001	.000020
C	-2.731256	-.808073	1.080635
C	-3.805524	-.431188	.000009
C	-3.179937	1.011985	-.000073
C	-2.731207	-.808218	-1.080517
N	-.140275	1.602858	-.000013
H	-2.841411	-.340627	2.049260
H	-2.445740	-1.845528	1.143978
H	-4.848465	-.681310	.000003
H	-3.324491	1.595623	.898722
H	-3.324448	1.595503	-.898954
H	-2.445682	-1.845679	-1.143710
H	-2.841316	-.340899	-2.049208
C	.475067	-.700325	-.000026
C	1.916823	-.336770	.000012
C	2.741339	.466059	-1.082814
C	3.791407	.027789	.000020

C	2.741328	.466081	1.082834
C	3.082633	-1.375007	.000035
H	2.540754	1.524511	-1.156441
H	2.822560	-.007495	-2.049952
H	3.183535	-1.966825	-.897071
H	3.183523	-1.966801	.897159
H	2.540754	1.524534	1.156445
H	2.822542	-.007458	2.049980
O	.114845	-1.866319	-.000092
H	4.845260	.227616	.000024
N	.169467	2.681062	-.000058

IV.2.99 Z-1,2-Bis(3-tert-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-2-diazoethanon 128Z

HF/3-21G

ZPE = 0.257083 (0)

C	3.168772	-1.156183	.048448
C	1.897627	-1.234732	-.869860
C	1.716372	.084225	-.023932
C	2.201759	-.759322	1.221572
C	3.228202	.371205	-.302747
C	.720019	1.186335	-.046990
C	-.706614	.897119	-.003630
C	-1.466207	-.373864	-.010716
C	-1.724711	-1.395496	-1.194240
C	-2.595294	-1.927594	-.004425
C	-1.371126	-1.641091	.931402
C	-3.024040	-.442564	.239976
O	1.118065	2.344717	-.077629
N	-1.442194	1.986853	.026598
N	-2.036344	2.925215	.054997
H	3.984604	-1.851822	.086414
H	1.217015	-2.042846	-.661891
H	2.060375	-1.092303	-1.928321
H	1.530280	-1.525336	1.575367
H	2.636577	-.185421	2.026545
H	3.475525	.623759	-1.323154
H	3.718594	1.015346	.410131
H	-.889605	-2.009041	-1.492451
H	-2.265138	-.999032	-2.042145
H	-3.228992	-2.792543	.002064
H	-.513411	-2.279003	.795139
H	-1.593302	-1.466573	1.974486
H	-3.645434	.007994	-.521596
H	-3.350391	-.193628	1.240122

IV.2.100 Übergangszustand TS129

	HF/3-21G	ZPE = 0.255943 (1)	
C	-.572230	.823799	.057570
C	-1.642000	-.193156	-.001407
C	-2.408772	-.834357	1.224224
C	-3.080608	-1.457572	-.048673
C	-3.053872	-.016025	-.670756
C	-1.635388	-1.646527	-.626024
N	-.783309	1.994599	-.408563
H	-3.012131	-.152311	1.805145
H	-1.834779	-1.507769	1.844278
H	-3.889257	-2.161159	-.080476
H	-3.703811	.715894	-.212752
H	-3.061716	.041394	-1.750058
H	-1.017549	-2.378256	-.127470
H	-1.549681	-1.695920	-1.702185
C	.673197	.587418	.871862
C	1.771225	-.106330	.165231
C	1.777208	-1.445373	-.663034
C	3.247935	-.899966	-.746817
C	2.615705	.511999	-1.019672
C	3.129118	-.568673	.785075
H	1.213117	-1.439635	-1.582828
H	1.634392	-2.350610	-.091509
H	3.077720	-1.412701	1.456948
H	3.768461	.216535	1.159290
H	2.095031	.633563	-1.957933
H	3.220783	1.368967	-.762572
O	.785742	.978065	2.013430
H	4.079784	-1.348101	-1.254647
N	-.964604	3.021710	-.850888

IV.2.101 E-1,2-Bis(3-tert-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethan-2-on-1-tosylhydrazon-Lithiumsalz 130

	AM1/MNDO		
C	1.912866	-0.060842	-0.288563
C	2.825858	-1.162733	-0.593321
C	2.545445	-2.384078	-1.565711
C	3.982999	-2.604638	-0.972500
C	4.265752	-1.080101	-1.222758
C	3.411609	-2.215661	0.438458
N	0.717054	-0.219640	0.260682
H	2.481033	-2.144657	-2.642891
H	1.754445	-3.117807	-1.276869
H	4.651468	-3.431886	-1.191838

H	5.046539	-0.604258	-0.602925
H	4.319788	-0.734808	-2.271215
H	2.705538	-2.933728	0.921642
H	4.133122	-1.824247	1.178837
C	2.369316	1.318187	-0.628684
C	1.787586	2.444485	0.110367
C	0.325596	3.018197	-0.034803
C	1.058526	3.912795	1.027567
C	2.307539	3.933269	0.078515
C	1.626510	2.596827	1.670446
H	0.636144	4.759403	1.558957
H	-0.496559	2.376700	0.330949
H	0.078054	3.489270	-1.002794
H	0.901238	1.925651	2.164819
H	2.560264	2.689280	2.253542
H	3.290743	4.121444	0.544814
O	3.229180	1.490703	-1.503559
H	2.204872	4.469998	-0.881131
N	0.235991	-1.357221	0.552180
S	-1.326758	-1.399948	1.303347
O	-1.579405	-3.032577	1.306921
O	-1.399679	-0.762500	2.777408
C	-2.572131	-0.679188	0.330240
C	-2.898077	0.658908	0.549085
H	-2.383516	1.231381	1.340638
C	-3.238063	-1.437580	-0.630699
C	-4.232238	-0.838071	-1.401101
C	-3.893015	1.251256	-0.225802
H	-2.992672	-2.505145	-0.761949
H	-4.157808	2.306425	-0.060095
C	-4.562763	0.509895	-1.208208
C	-5.607561	1.149759	-2.040093
H	-6.159063	1.929357	-1.458636
H	-5.134814	1.643553	-2.926984
H	-6.345058	0.395902	-2.410573
H	-4.764759	-1.429359	-2.160960
Li	0.577505	-3.574801	0.603435

IV.2.102 Z-1,2-Bis(3-tert-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethan-2-on-1-tosylhydrazon-Lithiumsalz 131

AM1/MNDO

C	4.991808	-0.819148	2.009283
C	3.907325	-1.941841	1.905175
C	3.509562	-0.826171	0.847108
C	3.830718	0.238802	1.957525
C	5.034205	-0.779874	0.439792
C	2.358703	-0.996248	-0.055847

C	1.512669	0.137342	-0.486272
C	2.034419	1.494911	-0.643888
C	1.470761	2.517393	-1.721293
C	2.592033	3.271884	-0.932793
C	1.987862	2.684647	0.392144
C	3.475389	1.978639	-1.053012
O	2.100592	-2.172749	-0.414744
N	0.232966	-0.013002	-0.849938
N	-0.411150	-1.086190	-0.852929
Li	-0.109879	-3.318059	-1.140749
S	-2.079700	-1.051336	-1.392925
O	-2.366582	-0.337994	-2.803447
O	-2.365250	-2.674767	-1.447144
C	-3.147678	-0.364255	-0.208953
C	-3.649906	0.916847	-0.435786
C	-4.500578	1.490173	0.506918
C	-3.500560	-1.087844	0.928418
C	-4.352485	-0.507873	1.866147
C	-4.853566	0.785206	1.665110
C	-5.744951	1.405253	2.672171
H	5.847176	-0.803862	2.677203
H	3.227397	-2.065514	2.766486
H	4.220747	-2.915754	1.489500
H	3.140967	0.273213	2.819981
H	4.109230	1.253396	1.622194
H	5.429871	-1.674785	-0.073646
H	5.395741	0.151333	-0.031066
H	0.431756	2.861569	-1.575877
H	1.672570	2.275667	-2.779664
H	2.924353	4.292533	-1.092016
H	0.984072	3.042335	0.683691
H	2.659503	2.622021	1.265609
H	3.820998	1.700302	-2.064885
H	4.281309	1.864814	-0.307357
H	-3.385402	1.454959	-1.363835
H	-4.901925	2.500438	0.336252
H	-3.125112	-2.114451	1.072802
H	-4.638104	-1.071878	2.766553
H	-6.319108	0.627825	3.233851
H	-5.135875	1.990743	3.407029
H	-6.472495	2.102015	2.187293

IV.2.103 Bicyclo[1.1.1]pent-1(2)-en Singulett 134Sa

UB3LYP/6-31G(d)

ZPE = 0.090468 (0)

C	0.004684	-0.052185	0.864842
C	0.557883	-1.141971	-0.061091
C	-0.003091	-0.075438	-0.964558
C	-1.255894	0.023277	-0.058846

C	0.706949	0.989368	-0.057025
H	0.002273	-0.056976	1.965646
H	1.574611	-1.535218	-0.071512
H	-1.922641	-0.840238	-0.041781
H	-1.793256	0.975707	-0.059277
H	0.276755	1.997787	-0.079846
H	1.799068	1.000633	-0.053163

IV.2.104 Bicyclo[1.1.1]pent-1(2)-en Triplett 134Ta

UB3LYP/6-31G(d)

ZPE = 0.090479 (0)

C	0.005931	-0.076872	0.860137
C	0.581554	-1.134688	-0.078132
C	0.002888	-0.043672	-0.969975
C	-1.255641	-0.000332	-0.055726
C	0.682886	1.006828	-0.043835
H	0.012011	-0.092914	1.959860
H	1.597659	-1.527847	-0.073673
H	-1.905058	-0.877081	-0.066337
H	-1.812082	0.940764	-0.034933
H	0.227300	2.003851	-0.018792
H	1.774461	1.045650	-0.040936

IV.2.105 Tricyclo[2.1.0.0^{1,3}]pentan 140

B3LYP/6-31G(d)

ZPE = 0.091441 (0)

C	-0.612198	0.772181	-0.318203
C	0.009835	-0.540802	-0.216389
C	0.575467	0.611619	0.587899
C	1.478811	-0.322531	-0.207641
C	-1.439654	-0.452348	0.112049
C	-0.734521	1.389989	-1.204608
C	0.523875	0.578155	1.674717
C	-2.147591	-0.877108	-0.602795
C	-1.769743	-0.520077	1.151825
C	2.105005	-1.011387	0.362546
C	1.949405	0.031713	-1.127983

IV.2.106 Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan 141

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.091895 (0)	
C	.000000	.726224	-.815059
C	.000000	-.726224	-.815059
C	.977493	.000000	.100371
C	-.977493	.000000	.100371
H	.000000	1.515448	-1.550157
H	.000000	-1.515448	-1.550157
H	2.061682	.000000	.037732
H	-2.061682	.000000	.037732
C	.000000	.000000	1.294167
H	.000000	.903394	1.918055
H	.000000	-.903394	1.918055

IV.2.107 Übergangszustand TS145

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.087792 (1)	
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.435831
C	1.525308	0.000000	1.135834
C	1.521801	-1.255044	0.384382
C	1.218863	0.937046	-0.075883
H	-0.795189	-0.172570	-0.737349
H	-0.575653	-0.597128	2.137418
H	1.185143	-2.178607	0.854446
H	2.180922	-1.386719	-0.478521
H	1.003998	1.980141	0.168888
H	1.883373	0.853894	-0.941064

IV.2.108 3-Methylen-1-cyclobuten 146

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.091670 (0)	
C	0.032015	0.000000	-1.884925
C	0.035890	0.000000	-0.551989
C	1.047175	0.000000	0.518920
C	0.119579	0.000000	1.499979
C	-1.062314	0.000000	0.535204
H	-0.896720	0.000000	-2.449736
H	0.957040	0.000000	-2.456313
H	2.133389	0.000000	0.509040
H	0.174296	0.000000	2.584445

H	-1.701040	-0.892503	0.554716
H	-1.701040	0.892503	0.554716

IV.2.109 Übergangszustand TS147

	UB3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.088358 (1)	
C	.035678	.028561	.817876
C	-.584046	-1.223195	-.036984
C	-.027679	-.157309	-.844094
C	-.706097	1.029139	-.081049
C	1.285187	.020494	-.083044
H	-.008780	-.046649	1.912443
H	-1.678700	-1.291962	-.077810
H	-1.793611	1.024656	-.013762
H	-.275742	2.018375	-.260581
H	1.921923	-.857920	-.011631
H	1.816657	.967360	-.184890

IV.2.110 Bicyclo[1.1.0]but-1-ylmethylen 148

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.089458 (0)	
C	0.947686	0.084412	-0.251712
C	-0.562392	-0.065162	0.114212
C	0.277841	1.159254	0.525712
C	0.498950	-1.096577	0.518070
C	-1.390838	-0.254004	-1.008581
H	1.318573	0.119054	-1.268533
H	-1.772521	0.749737	-1.302617
H	0.061587	2.100053	0.024499
H	0.547920	1.252999	1.579664
H	0.451051	-2.053268	0.005719
H	0.765907	-1.136113	1.575066

IV.2.111 Übergangszustand TS149

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.087628 (1)	
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.659233
C	1.248685	0.000000	0.850328
C	-0.740332	-1.126017	0.339144
H	-0.395900	0.879260	-0.492730

C	-0.864737	0.520479	2.535019
H	1.832049	0.919308	0.864867
H	1.861790	-0.904886	0.805407
H	-1.819712	-1.140516	0.226538
H	-0.255139	-2.066693	0.580486
H	-0.328997	0.951638	3.399774

IV.2.112 Pent-4-en-1-in 150

	B3LYP/6-31G(d)	ZPE = 0.089649 (0)	
C	2.136482	-0.550539	-0.000205
C	1.163107	0.163669	-0.000047
C	-0.011766	1.035384	0.000047
C	-1.350647	0.324319	0.000055
C	-1.539606	-0.993172	0.000121
H	2.997831	-1.178916	-0.000181
H	-2.208439	0.996681	-0.000046
H	-0.703888	-1.687499	0.000121
H	-2.539152	-1.418435	0.000069
H	0.034096	1.705173	-0.872843
H	0.034140	1.705033	0.873050

V Zusammenfassung

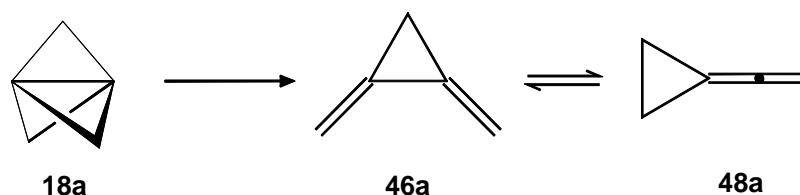
V.1 Kinetik und Mechanismus der thermischen Isomerisierung des

[1.1.1] Propellans 18a

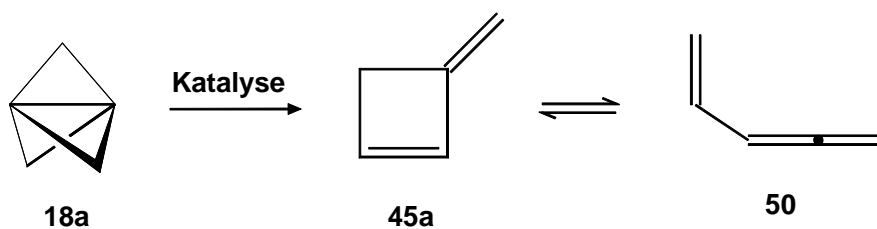
Die Kinetik der Isomerisierung von **18a** wurde durch Gasphasenpyrolyse mit internem Standard in einem stationären System bei fünf Temperaturen von 204°C - 244°C bestimmt. Die Reaktion ist unimolekular und aus den erhaltenen fünf Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung wurden folgende Arrhenius-Parameter bestimmt:

$$E_A/\text{kcal mol}^{-1} = 39.66 \pm 0.52 ; \log (A/\text{s}^{-1}) = 14.02 \pm 0.23$$

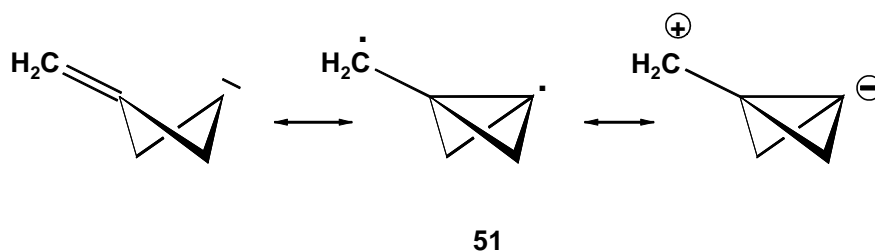
Aus der spektroskopischen Produktanalyse konnte **46a** als Primärprodukt der Reaktion neben seinem thermischen Isomerisationsprodukt **48a** identifiziert werden.



Die ebenfalls bei der Reaktion entstandenen Verbindungen **45a** und **50** konnten eindeutig als Produkte einer parallel ablaufenden, oberflächenkatalysierten Nebenreaktion charakterisiert werden.

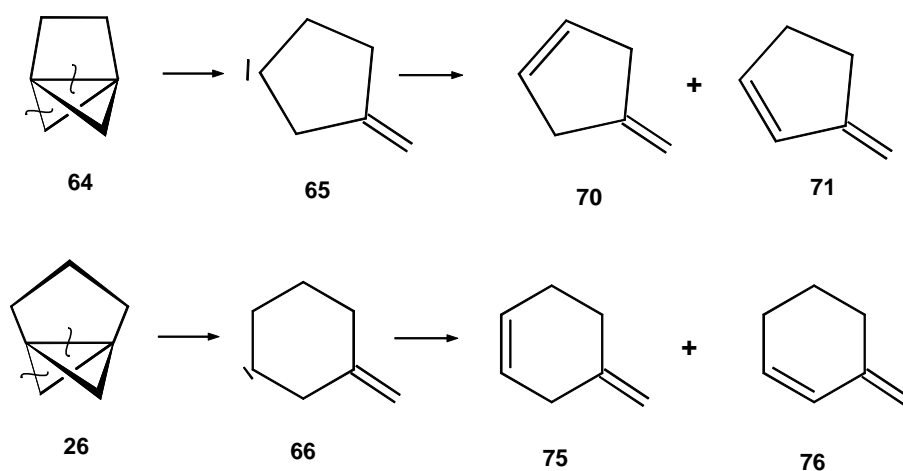


Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus gelang durch *ab initio*-Berechnungen. Es handelt sich um eine stark asynchrone Reaktion, an der die Zentralbindung und zwei Seitenbindungen von **18a** beteiligt sind. In einem ersten Schritt wird dabei das „nichtklassische“ Carben **51** gebildet. **51** zeichnet sich durch eine Wechselwirkung des Carbenzentrums mit der Doppelbindung und den σ -Bindungen des Vierrings aus, die eine Formulierung mit mehreren Grenzstrukturen notwendig macht.



Die mit CCSD(T)/6-311G(2d,p)//MP2/6-311G(2d,p) berechnete Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion steht mit $E_A = 40.1$ kcal/mol in sehr gutem Einklang mit der gemessenen Aktivierungsenergie von $E_A = 39.7$ kcal/mol.

Die Mechanismen der thermischen Isomerisierung des [2.1.1]Propellans **64** und des [3.1.1]Propellans **26** wurden ebenfalls berechnet. Beide Verbindungen unterliegen einer Retro-Carben-Addition zu den entsprechenden 3-Methylencycloalkylenen **65** und **66**. Die Aktivierungsenergien betragen $E_A = 24.0$ kcal/mol für **64** und $E_A = 36.0$ kcal/mol für **26**. Anschließend reagieren **65** und **66** durch H-Wanderung zu den thermodynamisch günstigeren 3-Methylencycloalkenen **71** und **76**, sowie zu den 4-Methylencycloalkenen **70** und **75**.

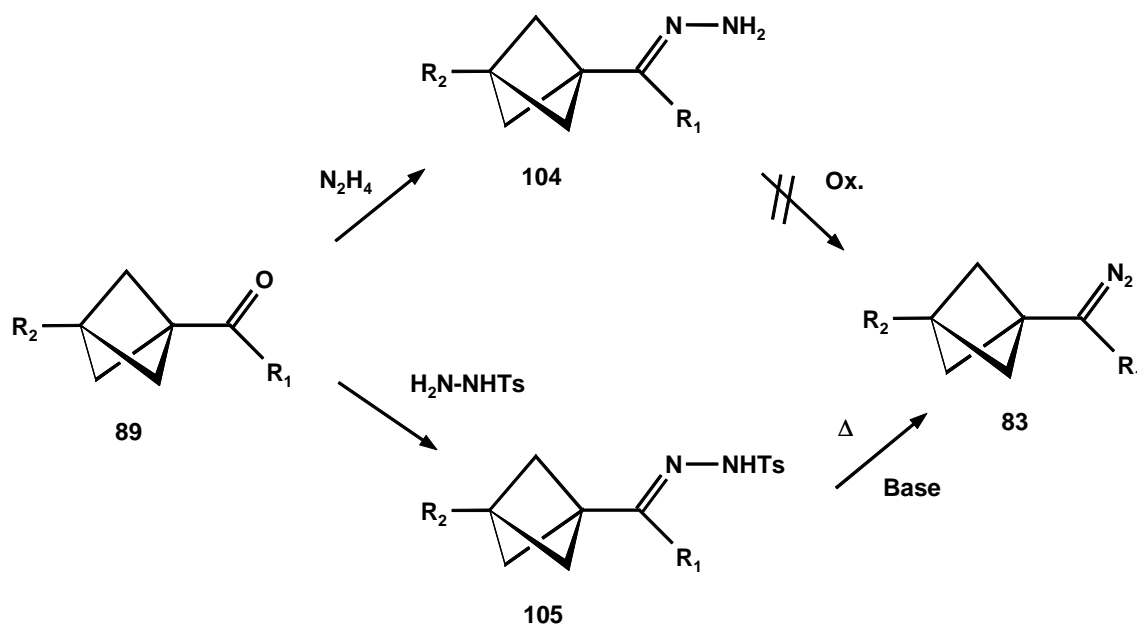


V.2 Umlagerung von Bicyclo[1.1.1]pentylcarbenen

Die Carben-Olefin-Carben-Umlagerung von Bicyclo[1.1.1]pentylcarbenen wurde ausgehend von Bicyclo[1.1.1]pentyldiazomethanen in der Gasphase untersucht.

Als Ausgangsprodukte zur Synthese verschieden substituierter Bicyclo[1.1.1]pentyldiazomethane wurden zunächst die Ketone **89** dargestellt.

Die Ketone **89b**, **89f** und **89j** wurden anschließend in die entsprechenden Hydrazone **104** überführt. Eine Oxidation der Hydrazone **104** zu den Diazomethanen **83** gelang jedoch nicht.



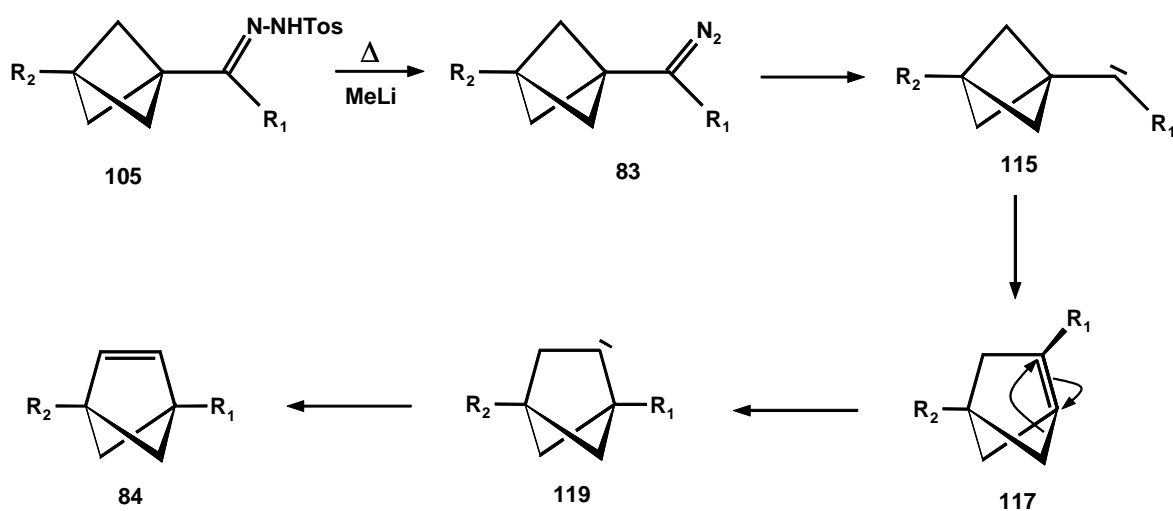
	R ₁		R ₁	
b	CH ₃	f	tBu	
c	Ph	j		
e		k		

R₂ = tBu

Auf einem zweiten alternativen Syntheseweg wurden die Ketone **89** in die Tosylhydrazone **105** überführt. Nach Deprotonierung der Tosylhydrazone **105** wurden die Lithiumsalze in der Gasphase bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen pyrolysiert. Die Diazomethane **83c**

und **83f** konnten abgefangen und charakterisiert werden. Von **83c** wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Die Durchführung der Pyrolysen unter Bedingungen, die eine vollständige Zersetzung der intermediär auftretenden Diazomethane **83** garantierten, erbrachte die Bicyclo[2.1.1]hex-2(3)-ene **84b - 84j** als Produkte der Carben-Olefin-Carben-Umlagerung mit anschließender 1,2-H-Wanderung.



Als Konkurrenzreaktionen zur Insertion in den Bicyclus beobachtete man bei den Pyrolysen von **105b** und **105f** zusätzlich die Bildung der Insertionsprodukte in die C-H-Bindungen der Methylgruppen. Die Pyrolysen von **105e** und **105k** lieferten ausschließlich die Produkte Bis(3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)keten und Bis(3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)ethin.

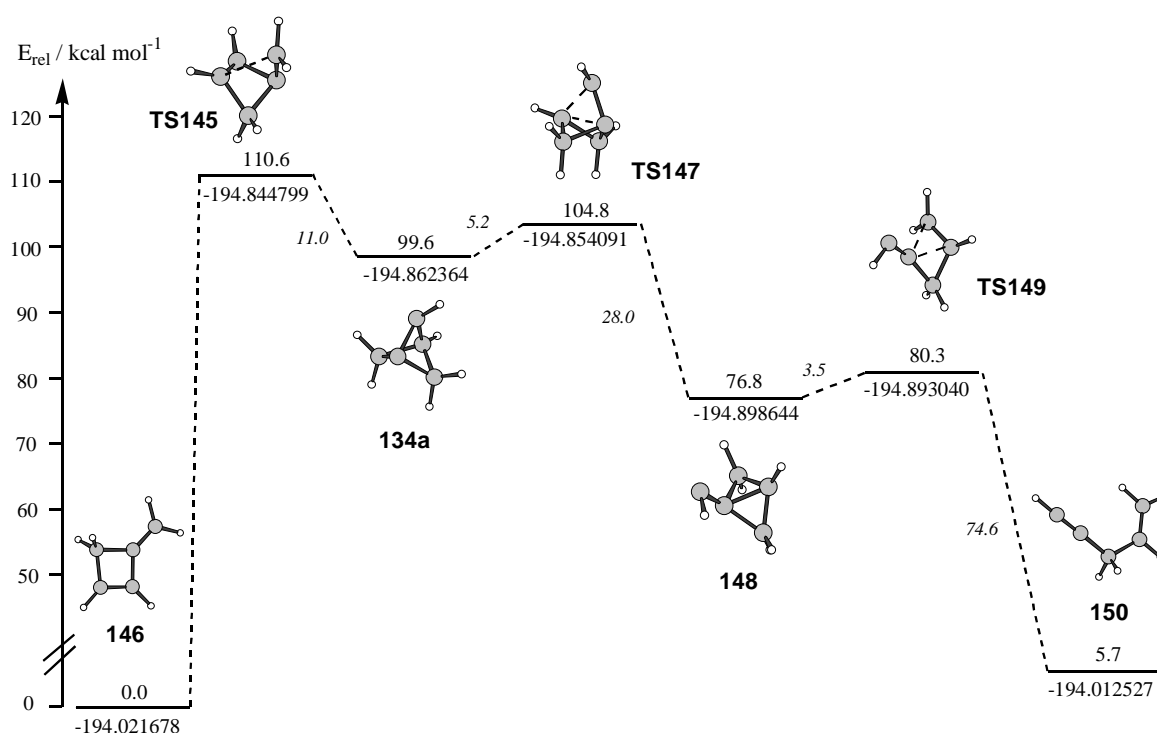
Die Reaktionskaskade wurde an verschiedenen substituierten Bicyclo[1.1.1]pentylcarbenen **115** mit *ab initio*-Methoden untersucht. Der Mechanismus konnte durch die Berechnung aller Zwischenstufen und Übergangszustände der Umlagerung, sowie der experimentell beobachteten Konkurrenzreaktionen untermauert werden. Die Strukturen der Bicyclo[1.1.1]pentylcarbene **115** im Singulett-Grundzustand zeichnen sich durch hyperkonjugative Wechselwirkungen des Carbenzentrums mit den Käfigbindungen aus. Die Bicyclo[2.1.1]hex-1(2)-ene **117** besitzen eine stark verdrillte Doppelbindung mit hohem Diradikalcharakter.

Die unterschiedlichen Eigenschaften der eingesetzten Alkyl-, Silyl-, Aryl- und Halogensubstituenten beeinflussen hauptsächlich die elektronischen Grundzustände der Carbene **115** und das Singulett-Triplett-Splitting der Olefine **117**.

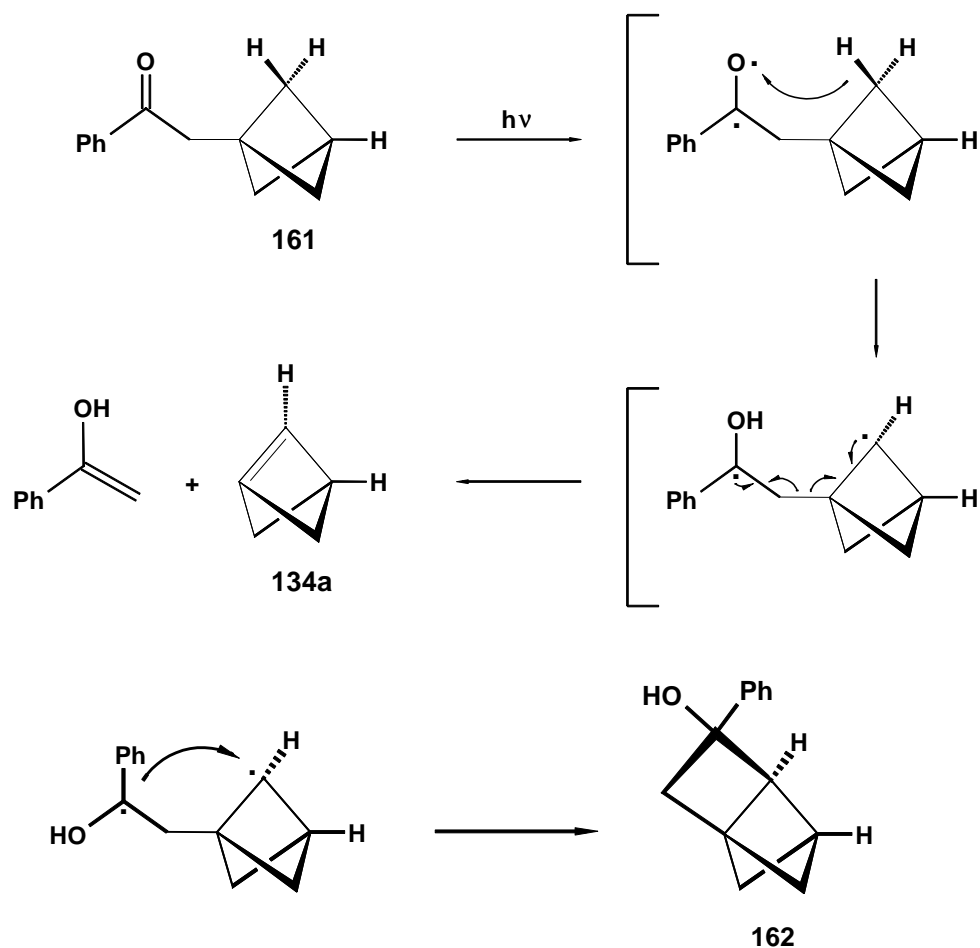
V.3 Bicyclo[1.1.1]pent-1(2)-en **134a**

Ab initio-Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität von **134a** lieferten eine Spannungsenergie von 140.2 kcal/mol und eine *olefinic strain* von 73.6 kcal/mol. Vergleiche mit den Daten anderer hochgespannter Kohlenwasserstoffe zeigten, daß **134a** nicht isolierbar ist, aber als kurzlebige Zwischenstufe generierbar und anhand seiner Zerfallsprodukte nachweisbar sein könnte.

Als energetisch günstigste Zerfallsreaktion stellte sich die Umlagerung zum Pent-4-en-1-in **150** heraus, deren Primärschritt um 5.8 kcal/mol günstiger als die Umlagerung zum Methylencyclobuten **148** ist.



Ein Syntheserversuch von **134a** durch photochemisch induzierte Norrish-Typ-II-Spaltung des Ketons **161** wurde unternommen. Diese Synthesestrategie konnte zusätzlich den Tricyclus **162** als weiteres Produkt liefern.



Obwohl die Photoreaktion von **161** im analytischen Maßstab eine Produktbildung zeigte, führte der Versuch, sie auf den präparativen Maßstab zu übertragen, nicht zum Erfolg. **134a** scheint ebenso wie **162** auf diesem Wege vorerst nicht zugänglich zu sein.

VI Literaturverzeichnis

- [1] W. J. Perkin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 17, 54-59 und 323-325.
- [2] **2** ist nur als Tetrakis(*tert*-butyl)-Derivat zugänglich: G. Maier, K.-D. Malsch, R. Matusch, S. Pfriem, U. Schäfer, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3965-3987.
- [3] N. Acton, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2738-2739.
- [4] T. W. Cole, P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3157-3158.
- [5] G. D. Andrews, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4851-4852.
- [6] a) R. L. Cargill, W. G. Dauben, *Tetrahedron* **1961**, 15, 197-201.
b) A. Fischer G. S. Hammond, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4674-4675.
- [7] Beispiele für Derivate von **7**:
a) A. R. Bremer, A. A. Gorman, J. B. Sheridan, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 481-484.
b) P. E. Eaton, R. E. Hormann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1268-1269.
- [8] a) W. G. Dauben, D. L. Whalen, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3743-3750.
b) G. L. Dunn, J. R. E. Hoover, V. J. DiPasquo, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3737-3742.
- [9] J. Kenndoff, K. Polborn, G. Szeimies, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 6117-6118.
- [10] a) D. A. Hrovat. W. D. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7229-7230.
b) J. Schäfer, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 5253-5254.
- [11] K. B. Wiberg, S. T. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2194-2216.
- [12] A. Greenberg, T. A. Stevenson in *Molecular Structure and Energetics*
- [13] K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 975-983.
- [14] a) P. M. Warner, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1067-1093.
b) G. Szeimies, *Reac. Intermed.* **1983**, III, 299.
c) F. T. Bond, L. Scerbo, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2789.

- [15] a) M. S. Baird, *Functionalised Cyclopropenes as Synthetic Intermediates* in *Top. Curr. Chem.*, Vol 144 (Ed.: A. de Meijere), Springer-Verlag, Berlin, **1988**, 137-154.
- b) G. L. Closs, L. E. Closs, W.A Böll, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3796-3800.
- c) R. Röster, S. Arora, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1219-1235.
- [16] M. Kendoff, A. Singer, G. Szeimies, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 217-232
- [17] W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merrit, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2019-2020.
- [18] T. Ströter, *Dissertation*, Universität Berlin, **1998**.
- [19] a) P. E. Eaton, K.L. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5285-5286.
- b) P.E. Eaton, A. J. White, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1321-1323.
- c) P. E. Eaton, R. B. Appell, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4055-4057.
- [20] a) U. Bunz, W. Herpich, J. Podlech, K. Polborn, A. Pratzel, D. S. Stephenson, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7637.
- b) U. Bunz, *Dissertation*, Universität München, **1990**.
- c) W. Herpich, *Dissertation*, Universität München, **1993**.
- d) J. Podlech, *Dissertation*, Universität München, **1993**.
- [21] J. Fuchs, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2517-2522.
- [22] D. P. G. Hamon, V. C. Trenerry, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4962-4965.
- [23] Eine Übersicht über die elektronischen Eigenschaften von Carbenen und Carbenoiden und weiterführende Literatur gibt W. Schoeller in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**, Bd. E19b (Carbene, Carbenoide), 1ff.
- [24] E. Wigner, E. E. Wittmer, *Z. Phys.* **1928**, 51, 859.
- [25] K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6410.

-
- [26] a) L. Skattebøl, *Tetrahedron* **1967**, 23, 1107.
b) M. S. Baird, D. B. Reese, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2895.
c) K. H. Holm, L. Skattebøl, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5480.
d) U. H. Brinker, I. Fleischhauer, *Tetrahedron* **1981**, 25, 4495.
- [27] a) E. Vogel, R. Palm, K. H. Ott, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 21.
b) W. v. E. Doering, K. Sachdev, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5512.
- [28] M. Yoshimine, J. Pacansky, N. Honjou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 11, 4198-4209.
- [29] H. Hopf, A. Plagens, R. Walsh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1467-1468.
- [30] H. M. Frey, I. D. R. Stevens, *Trans. Faraday Soc.* **1965**, 61, 90.
- [31] P. B. Shevlin, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1666-1671.
- [32] G. L. Closs, P. E. Pfeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2452-2453.
- [33] K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5239.
- [34] J. Belzner, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 5839.
- [35] H. Hopf, W. Graf v. d. Schulenburg, R. Walsh, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 415-417.
- [36] R. Walsh, S. Untiedt, M. Stohlmeier, A. de Meijere, *Chem Ber.* **1989**, 122, 637-642.
- [37] F. Alber, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 757.
- [38] a) **46a**: R. Bloch, P. LePerchec, J.-M. Conia, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 810.
b) **48a**: P. LePerchec, J.-M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1587.
c) **45a**, **50**: D. J. Pasto, W. Kong, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4028.
- [39] P. E. Hansen, J. Led, *Org. Magn. Reson.* **1988**, 15, 288-293.
- [40] K. Schwetlick, *Chemische Kinetik*, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1982**.
- [41] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107-115.
- [42] W. Cooper, W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4220.
- [43] B. J. Gaynor, R. G. Gilbert, F. D. King, P. J. Harman, *Austr. J. Chem.* **1981**, 34, 449.

- [44] a) K. W. Egger, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6.
b) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3492.
- [45] F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.* **1922**, 17, 598.
- [46] z. B.: P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1987**, 734 ff.
- [47] Prof. R. Walsh, University of Reading, persönliche Mitteilung
- [48] D. H. Aue, M. J. Meshishnek, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 223.
- [49] A. B. Pierini, H. F. Reale, J. A. Medrano, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1986**, 148, 109-118.
- [50] Alle Berechnungen wurden mit dem Programmpaket *Gaussian 94* durchgeführt:
Gaussian 94, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, **1995**.
- [51] T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651
- [52] E. Goldstein, B. Benno, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6036.
- [53] H. M. Sulzbach, E. Bolton, D. Lenoir, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9908-9914.
- [54] B. R. Beno, K. N. Houk, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9984.
- [55] a) S. J. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, 45, 1293.
b) T. H. Dunning *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 2823.
c) T. H. Dunning *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 716.

-
- [56] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- [57] C. L. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785.
- [58] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* **1992**, B45, 13244.
- [59] M. J. Frisch, A. Frisch, J. B. Foresman, *Gaussian 94 User's Reference*, Gaussian Inc. **1995**, und dort zitierte Literatur.
- [60] P. Sailer, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 1574.
- [61] F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 241, 445-449.
- [62] W. J. Jones, B. P. Stoicheff, *Can J. Phys.* **1964**, 42, 2259.
- [63] J. M. Pochan, J. E. Baldwin, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1896.
- [64] E. Piers, B. W. A. Yeung, F.F. Fleming, *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 280-286.
- [65] NBO 4.0, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison **1996**.
- [66] a) Turro, Lehr, Butcher Jr., Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1754.
b) Skell, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 664.
c) R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1475.
- [67] K. B. Wiberg, N. McMurdie, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11990-11998.
- [68] W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4811-4815.
- [69] H. M. Sulzbach, M. S. Platz, H. P. Schaefer III, C. M. Hadad, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5682-5689.
- [70] R. Hoffmann, R. B. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5699-5705.
- [71] K. B. Wiberg, D. R. Artis, B. Bonneville, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7969-7979.
- [72] a) C. Gonzales, H. B. Schlegel, , *J. Phys. Chem.* **1989**, 90, 2154.
b) C. Gonzales, H. B. Schlegel, , *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5523.

- [73] D. W. Rogers, F. J. McLafferty, A. V. Podosenin, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4776-4780.
- [74] K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5239.
- [75] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1227-1233.
- [76] V. Vinkovic, Z. Majerski, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4027-4029.
- [77] a) J. Brecht, *Chem Ber.* **1902**, *35*, 1286.
b) J. Brecht, *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, *437*, 1.
- [78] a) J. R. Wiseman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5966.
b) J. R. Wiseman, W. A. Pletche, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 956.
- [79] a) M. Jones jr., N. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 5839.
b) M. Jones jr., N. Chen, *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, *1*, 305.
- [80] K. B. Wiberg, S. T. Waddel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2194.
- [81] W. Kirmse, T. Meinert, D. A. Modarelli, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8918-8927.
- [82] W. R. Bamford, T. R. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735-4740.
- [83] a) M. Sanktjohanser, *Dissertation*, Universität München, **1991**.
b) A. Godt, *Diplomarbeit*, Universität München, **1988**.
c) S. Guffler, *Dissertation*, Universität Berlin, **1998**.
- [84] I. Fleming, U. Ghosh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 257-262.
- [85] a) E. Niecke, D.-A. Wildbrecht, *Chem Ber.* **1980**, *113*, 1549-1565.
b) J. Y. Thoraval, W. Nagai, Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrie, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3859-3868.
- [86] T. Kühn, *Diplomarbeit*, Universität Berlin, **1997**.

- [87] z. B.: a) 1,4-Di(bicyclo[1.1.1]pent-1-yl)buta-1,3-dien siehe Lit.^[20b]
b) 1,3-Di(phenylethynyl)bicyclo[1.1.1]pentan siehe Lit.^[83c]
- [88] a) F. Kaplan, M. C. Mitchell, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 759-762.
b) F. Debu, M. Monnier, P. Verlaque, G. Davidovics, J. Pourcin, H. Bodot,
J.-P. C. R. Aycard, *Acad. Sci. Paris, Ser 2* **1986**, 303, 897.
- [89] W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuchmann, H.-W. Lennartz, R. Böse, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2499-2521.
- [90] A. Nickon, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 84 und dort zitierte Literatur.
- [91] P. R. Bunker, P. Jensen, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1224.
- [92] M. C. Holthausen, W. Koch, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 682-684.
- [93] G. Herzberg, J. W. C. Johns, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **1966**, 295, 107.
- [94] A. R. W. McKellar, P. R. Bunker, T. J. Sears, K. M. Evenson, R. J. Saykally,
S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 5251.
- [95] a) AM1: M. J. S. Dewar et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902-3909.
b) MNDO: M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Com. P. Chem.* **1986**, 2, 140-143.
- [96] A. P. Scott, R. H. Nobes, H. F. Schaefer III, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116,
10159-10164.
- [97] P. M. Warner, R. C. LaRose, R. F. Palmer, C.-M. Lee, D. D. Ross, J. C. Clardy,
J. Am. Chem. Soc. **1975**, 97, 5507.
- [98] S. J. Hamrock, J. Michl, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5027-5031.
- [99] W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1891.
- [100] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, John Wiley & Sons, New York, **1968**.
- [101] G. Szeimies, *J. prakt. Chem.* **1998**, 340, 11-19.
- [102] K. Rosendorfer, O. Jarosch, K. Polborn, G. Szeimies, *Liebigs Ann.* **1995**, 1765-1771.

- [103] K. B. Wiberg, N. McMurdie, J. V. McClusky, C. M. Hadad, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10653-10657.
- [104] a) W. J. Baron, M. R. Camp, M. E. Camp, M. E. Hendrick, M. Jones jr., R. H. Cerin, M. B. Sohn in *Carbenes* (Ed.: R. Moss, M. Jones jr.) **1973**, Wiley & Sons, New York, *Bd I*, 32 ff.
- b) R. Römer, J. Harnisch, A. Röder, A. Schöffner, G. Szeimies, G. Germain, J. M. Arriola, *Chem Ber.* **1984**, *117*, 925-947.
- [105] M. Jones jr. in *Advances in Carbene Chemistry Vol. 2* (Ed.: U. H. Brinker), JAI Press Inc, London, **1998**, 77-96.
- [106] P. J. Wagner in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Eds.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC Press, New York, **1995** 449.
- [107] A. Padwa, E. Alexander, M. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 456.
- [108] P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, U. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3936-3938.
- [109] a) P. J. Wagner, *Top. Curr. Chem.* **1976**, *66*, 1.
- b) T. Takemura, H. Baba, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1969**, *42*, 2756.
- [110] P. J. Wagner, B.-S. Park. in *Organic Photochemistry* (Ed.: A. Padwa), Marcel Dekker Inc, New York, **1991**, *11*, 227.
- [111] D. Ludsteck, E. Müller, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1887-1895.
- [112] F. K. Cartledge, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *2*, 447.
- [113] K. M. Lynch, W. P. Dailey, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4666-4668.
- [114] K. Nützel in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1973**, *Bd. 13/2a*, 73.
- [115] U. T. Müller-Westerhoff, M. Zhou, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 571-574.

-
- [116] L. Batt, *Experimental Methods for the Study of Slow Reactions* in *Comprehensive Chemical Kinetics, Vol 1* (Ed.: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper), Elsevier, Amsterdam, **1969**, 1-11.
- [117] a) W. Bunge in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1975**, Bd. I/2, 765ff.
- b) *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 19. Aufl., Leipzig **1993**.
- c) L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [118] K. B. Wiberg, W. P. Dailey, F. H. Walker, S. T. Waddel, L. S. Crocker, M. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7247.
- [119] a) E. N. Yeregin, *The Foundations of Chemical Kinetics*, Mir Publishers, Moskau **1979**.
- b) H. Mauser, *Formale Kinetik*, Bertelsmann Universitätsverlag **1974**.